



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**APLIKACE ELEKTROCHEMICKÝCH METOD PRO
STANOVENÍ PLATINOVÝCH KOVŮ**

APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF PLATINUM METALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Vašátko

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1167/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Jan Vašátko**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Aplikace elektrochemických metod pro stanovení platinových kovů

Zadání bakalářské práce:

1. Zpracování podrobné literární rešerše, týkající se výskytu platiny a palladia v životním prostředí a metod jejich stanovení, se zaměřením na elektrochemické metody.
2. Vývoj a optimalizace stanovení platiny na polarografickém analyzátoru.
3. Aplikace optimalizovaného postupu při stanovení koncentrace platiny v reálných vzorcích z životního prostředí.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Jan Vašátko
student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá optimalizací podmínek stanovení platiny pomocí elektrochemických metod, konkrétně voltametrickou analýzou. V teoretické části jsou popsány fyzikální a chemické vlastnosti platiny a platinových kovů, jejich výskyt a použití. Teoretická část se také věnuje toxicitě platinových kovů a jejich koloběhu v životním prostředí. Na závěr jsou zmiňovány další možné metody stanovení, včetně podrobného popisu voltametrické analýzy. V experimentální části je popsán postup optimalizace podmínek metody voltametrické analýzy platiny a aplikace optimalizované metody na reálné vzorky.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the optimization of platinum determination conditions using electrochemical methods, namely voltammetric analysis. The theoretical part describes the physical and chemical properties of platinum and platinum group metals, their occurrence and their use. The theoretical part also deals with the toxicity of platinum group metals and their environmental cycles. Finally, other possible methods of determination are mentioned, including a detailed description of the voltammetric analysis. The experimental part describes the process of optimization of the conditions of voltammetric analysis of platinum and the application of the optimised method on real samples.

KLÍČOVÁ SLOVA

Platina (Pt), platinové kovy, polarografie, voltametrie.

KEY WORDS

Platinum (Pt), platinum group metals, polarography, voltammetry.

VAŠÁTKO, J. *Aplikace elektrochemických metod pro stanovení platinových kovů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych tímto poděkoval vedoucí bakalářské práce Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za veškerou pomoc spojenou s tvorbou bakalářské práce, odborné vedení, poskytnutí literatury, cenné a užitečné připomínky a věnovaný čas.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	Charakteristika platinových kovů	8
2.1.1	Platina.....	8
2.1.2	Palladium.....	8
2.1.3	Ruthenium	9
2.1.4	Rhodium	9
2.1.5	Iridium	9
2.1.6	Osmium	10
2.2	Využití platinových kovů	10
2.2.1	Platina.....	10
2.2.1.1	Platina v automobilových katalyzátorech	12
2.2.1.2	Využití platiny v lékařství.....	13
2.2.2	Palladium.....	14
2.2.3	Rhodium, Ruthenium, Iridium a Osmium.....	14
2.3	Výskyt platinových kovů v životním prostředí	15
2.4	Toxicita platinových kovů	16
2.5	Analýza platinových kovů	17
2.5.1	Odběr vzorků.....	17
2.5.2	Analytické metody	18
2.5.2.1	Spektrofotometrie	18
2.5.2.2	Radiochemické metody.....	18
2.5.2.3	Rentgenová fluorescenční spektroskopie.....	18
2.5.2.4	Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu.....	18
2.5.2.5	Kapalinová chromatografie.....	18
2.5.2.6	Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	18
2.5.2.7	Elektrochemické metody.....	19
2.6	Voltametrie (polarografie).....	19
2.6.1	Elektrody	19
2.6.2	Pulzní voltametrie	20
2.6.2.1	Normální pulzní voltametrie (NPV)	20
2.6.2.2	Diferenční pulzní voltametrie (DPV).....	21
2.6.3	Stripovací (rozpouštěcí) voltametrie	21
2.6.3.1	Anodická stripovací voltametrie (ASV)	21
2.6.3.2	Katodická stripovací voltametrie (CSV).....	22

2.6.3.3	Adsorpční stripovací voltametrie (AdSV)	22
2.6.4	Statistické vyhodnocení.....	23
2.6.4.1	Mez detekce	23
2.6.4.2	Mez stanovitelnosti	23
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1	Použité přístroje a zařízení	25
3.2	Chemikálie.....	27
3.2.1	Standardy.....	27
3.2.2	Chemikálie použité pro přípravu roztoku elektrolytu	27
3.2.3	Další použité chemikálie	27
3.3	Postup optimalizace stanovení platiny stripovací voltametrií	27
3.3.1	Postup přípravy pomocného elektrolytu	27
3.3.2	Postup stanovení kalibrační křivky	27
3.3.3	Vhodný mód elektrody pro stanovení platiny	27
3.3.4	Vliv stáří elektrolytu na stanovení platiny	28
3.3.5	Vliv délky depozičního času na stanovení platiny	28
3.3.6	Vliv koncentrace HCl na výšku signálu	28
3.3.7	Stanovení platiny ve vodovodní vodě a ověření vlivu digesce UV zářením.....	28
3.3.8	Metoda standardního přídatku.....	28
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	30
4.1	Mez detekce a mez stanovitelnosti	30
4.2	Vyhodnocení vhodného módu elektrody pro stanovení platiny	30
4.3	Volba pracovního rozsahu kalibrační křivky.....	31
4.4	Vyhodnocení vlivu stáří elektrolytu na stanovení platiny	33
4.5	Vyhodnocení vlivu délky depozičního času na stanovení platiny.....	34
4.6	Vyhodnocení spolehlivosti metody standardního přídatku	34
4.7	Vyhodnocení vlivu koncentrace HCl na stanovení platiny	34
4.8	Vyhodnocení stanovení platiny ve vodovodní vodě a vlivu digesce UV zářením na stanovení platiny ve vodovodní vodě.....	35
5	ZÁVĚR.....	37
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	38
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	43

1 ÚVOD

Platina a platinové kovy spadají do kategorie vzácných kovů, nicméně v dnešní době se s platinovými kovy dostáváme častěji a častěji do styku, a to kvůli jejich inkorporaci do automobilových katalyzátorů, kde tvoří aktivní složku. Zde slouží ke snížení obsahu škodlivých látek ve výfukových plynech. Postupným opotřebením katalyzátoru však dochází k jeho pozvolné destrukci a emisi platinových kovů do životního prostředí, čímž narůstá zdravotní riziko plynoucí z toxických vlastností platinových kovů.

Platinu a ostatní platinové kovy (zejména palladium a rhodium) je možné nalézt jak v polétavém prachu a aerosolech, tak v rostlinách a prostředí okolo frekventovaných silničních cest. Zejména v polétavém prachu se platina následně lehce dostává do styku s lidským organismem, odkud může dál neblaze působit na zdravotní stav jedince. V dnešní době je dbán důraz na zlepšování technologie katalyzátorů, což vede ke snižování hladiny platiny uvolňované do okolí, nicméně k tomu stále dochází. Z hlediska možného zdravotního rizika roste poptávka po dostatečně citlivých a přesných analytických metodách stanovení platinových kovů v životním prostředí. Jednou z těchto metod je i voltametrie, které je věnována tato bakalářská práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Charakteristika platinových kovů

Skupina šesti přechodných kovů, označovaných obecným názvem platinové kovy, zahrnuje ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platinu. Tuto skupinu lze dále rozdělit na lehké a těžké platinové kovy – jako lehké je označována trojice prvků Ru, Rh a Pd, jejichž hustoty se pohybují okolo $12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, jako těžké prvky Os, Ir a Pt, jejichž hustoty jsou okolo hodnoty $22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Jedná se prvky v zemské kůře značně rozptýlené a vzácné [1].

2.1.1 Platina

Platina je tažný, kujný, stříbřitě bílý ušlechtilý kov. Pojmenovaná je podle španělské zdobné výrazu pro stříbro – *plata*. V přírodě se nachází v ryzím stavu rozptýlená v aluviálních rýžovištích, nebo vázána v podobě arsenidů a sulfidů v rudách obsahujících vedle niklu ještě také měď a železo, společně s dalšími mincovními a platinovými kovy. V zemské kůře zastoupena v koncentraci $0,01 \text{ mg/kg}$. Mezi nejznámější naleziště patří pohoří Ural v Rusku, dále Kanada a Jižní Amerika. Ročně se platiny vyrobí zhruba 90 tun, z celkové výroby 200 tun platinových kovů. Výroba kovu je složitá – jako výchozí surovina slouží tzv. anodové kaly, tedy platinové koncentráty vznikající při elektrolytické rafinaci niklu. Působením lučavky královské se rozpustí přítomná platina, palladium a zlato. Následným srážením se ze směsi oddělí zlato a vznikne surová platinová „houba“, která je po dalších úpravách žháním převedena na kovovou platinu.

Jedná se o kov velmi odolný, v minerálních kyselinách se nerozpouští, výjimku tvoří lučavka královská (směs koncentrované kyseliny dusičné a chlorovodíkové v poměru 1:3) nebo kyselina chlorovodíková za přítomnosti peroxidu vodíku nebo vzdušného kyslíku. Na vzduchu je platina stálá, avšak podléhá vlivům halogenů, halogenidů, kyanidů, síry, těžkých kovů a hydroxidů. Typické a nejstabilnější oxidační stavy pro platinu jsou +II a +IV. Nejvyššího oxidačního stavu dosahuje vůči fluoru (PtF_6), v komplexech se vyskytuje i s koordinačním číslem 6. Významnou vlastností platiny je její koeficient roztažnosti, který je shodný s hodnotou sodného skla, a proto se do skla zatavená platina hojně využívá pro laboratorní účely [1–3].

2.1.2 Palladium

Jedná se o šedivě bílý drahý kov. Palladium objevil roku 1803 W. H. Wollaston spolu s rhodiem při studiu platiny, pojmenování prvku pramení z řeckého jména bohyně moudrosti – *Palladion*. Přírodním zdrojem kovu jsou především rudy obsahující nikl a měď z Kanady nebo Jižní Ameriky. Zastoupení je odhadováno na koncentraci $0,015 \text{ mg/kg}$ v zemské kůře. Mezi charakteristické vlastnosti palladia patří největší reaktivita, nejnižší teplota tání a nejmenší hustota ze všech platinových kovů. V kompaktním stavu je odolný působení atmosféry, při zahřívání však nabývá a pokrývá se vrstvičkou oxidu. Palladium je zvolna rozpustné v minerálních kyselinách a snadno v taveninách oxidů a peroxidů alkalických kovů. V žáru je oxidováno kyslíkem, fluorem či chlorem. Typickými oxidačními stavy jsou +II a +IV, koordinační číslo dosahuje maximálně hodnoty 6. Nejčastějšími ligandy jsou kyanidové anionty či dusíkaté donory (fluor ani kyslík se jako ligandy příliš neuplatňují).

Významnou vlastností palladia je jeho schopnost pohlcovat vodík při ochlazování z červeného žáru, a to v množství úměrném až 900násobku jeho vlastnímu objemu. Při tom nic neztrácí na své kujnosti, čímž je palladium jedinečné. Vodík zachycený na povrchu může vstupovat do krystalové mřížky a difunduje kovem. Tohoto jevu se využívá v průmyslu pro oddělení vodíku ze směsi plynů. Pro dělení se využívá slitina palladia s obsahem asi 20 % stříbra, které zvyšuje propustnost vodíku a zároveň zabraňuje vzniku β fáze, která způsobuje distorzi a ztvrdnutí palladia [1, 2].

2.1.3 Ruthenium

Lesklý, šedivě bílý kov hexagonálního uspořádání. V přírodě se vyskytuje především v rudách obsahující měď a nikl. Jedná se o prvek velmi vzácný, v zemské kůře je zastoupen v koncentraci 0,000 1 mg/kg. Jeho název pramení z latinského názvu Ruska – ruthenium bylo objeveno v rudě na Sibiři. Získává se zpracováním nerozpustného zbytku po elektrolytické rafinaci niklu lučavkou královskou. Finální produkt je ve formě práškového nebo houbovitého kovu dále zpracováván procesy práškového hutnictví. Celkem je známo 7 izotopů ruthenia. Tento kov je nerozpustný v kyselinách, je odolný i působení lučavky královské. S většinou známých nekovů se slučuje neochotně s výjimkou F_2 , Cl_2 a oxidačních činidel. Ruthenium je jedním ze tří prvků, které jsou schopny dosáhnout oxidačního čísla +VIII (dále osmium a xenon) a tvoří komplexy s koordinačním číslem 4, např. $[RuO_4]^-$ a $[RuO_4]^{2-}$ [1, 2].

2.1.4 Rhodium

Stříbřitě bílý kov rhodium je možné nalézt v přírodě především v sulfidických rudách niklu a mědi v Jižní Africe a v Kanadě. Je mimořádně vzácný, v rudách bývá jeho obsah pouze 0,1 % a obecně v zemské kůře je zastoupen koncentrací 0,000 1 mg/kg. Prvek byl objeven W. H. Wollastonem roku 1803, a svůj název získal z řeckého slova *Rhodos* – růžový, podle barvy roztoků jeho solí. Příprava rhodia probíhá stejným způsobem jako příprava iridia, ruthenia a osmia – působením lučavky královské na výchozí surovinu. Je znám pouze jeden izotop rhodia. Jedná se o prvek mimořádně chemicky odolný (rozpouští se pouze neochotně v lučavce královské nebo za vysokého tlaku v kyselině chlorovodíkové), stálý a s poměrně vysokým bodem tání. Oxidační stavy se u rhodia pohybují od -I do +VI (vyjma oxidačního čísla V). Stav +VI dosahuje pouze vůči F_2 [1, 2].

2.1.5 Iridium

Jedná se o vzácný kov (průměrný obsah uváděn na 0,001 mg/kg v zemské kůře) šedivě bílé barvy, v přírodě je ho možné nalézt spolu s ostatními platinovými a drahými kovy. Získává se z přírodního osmiridia (obsah Ir zhruba 50 %) nebo iridosmia (obsah Ir zhruba 70%), které se těží na Aljašce nebo v Jižní Africe. Ročně se iridia vyrobí pouze několik tun. Sloučeniny iridia tvoří duhový odraz, a proto je pojmenované podle řecké bohyně Iris, jejímž znamením byla duha. Iridium je tvrdé, křehké a chemicky mimořádně odolné – lze je rozpustit pouze za vysokého tlaku v koncentrované kyselině chlorovodíkové za přítomnosti chloristanu sodného. Vyznačuje nejvyšší hustotou ze všech prvků. Dosahuje oxidačních stavů od -I do +VI (+VI jen vůči F_2) [1, 2].

2.1.6 Osmium

Osmium je modro-šedý, lesklý kov. Je tvrdé, křehké, společně s iridiem je to prvek s největší známou hustotou. Název osmia pochází z řeckého *osmé* – zápach, kterým je charakteristický těkavý oxid osmičelý. V přírodě doprovází ostatní mincovní a platinové kovy, zastoupení v zemské kůře je určeno na 0,005 mg/kg. Naleziště osmia se nacházejí především v Rusku (pohoří Ural). Odolává působení lučavky královské, pouze při reakci s kyselinou dusičnou vytváří oxid osmičelý. Osmium je na vzduchu stále, pouze pokud je rozetřeno na prášek, může dojít k jeho oxidaci. Jedná se o jeden ze tří prvků schopných dosáhnout oxidačního stavu +VIII, preferuje ale +VI [1, 2].

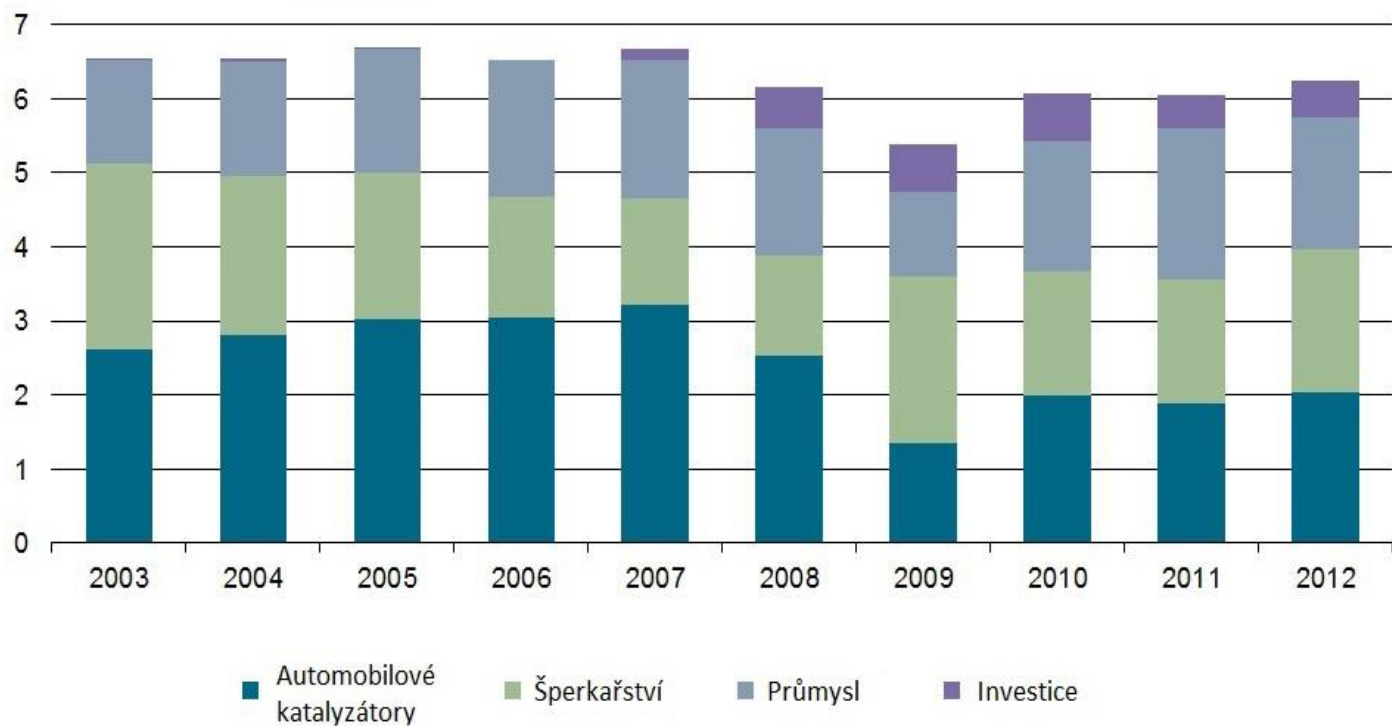
2.2 Využití platinových kovů

2.2.1 Platina

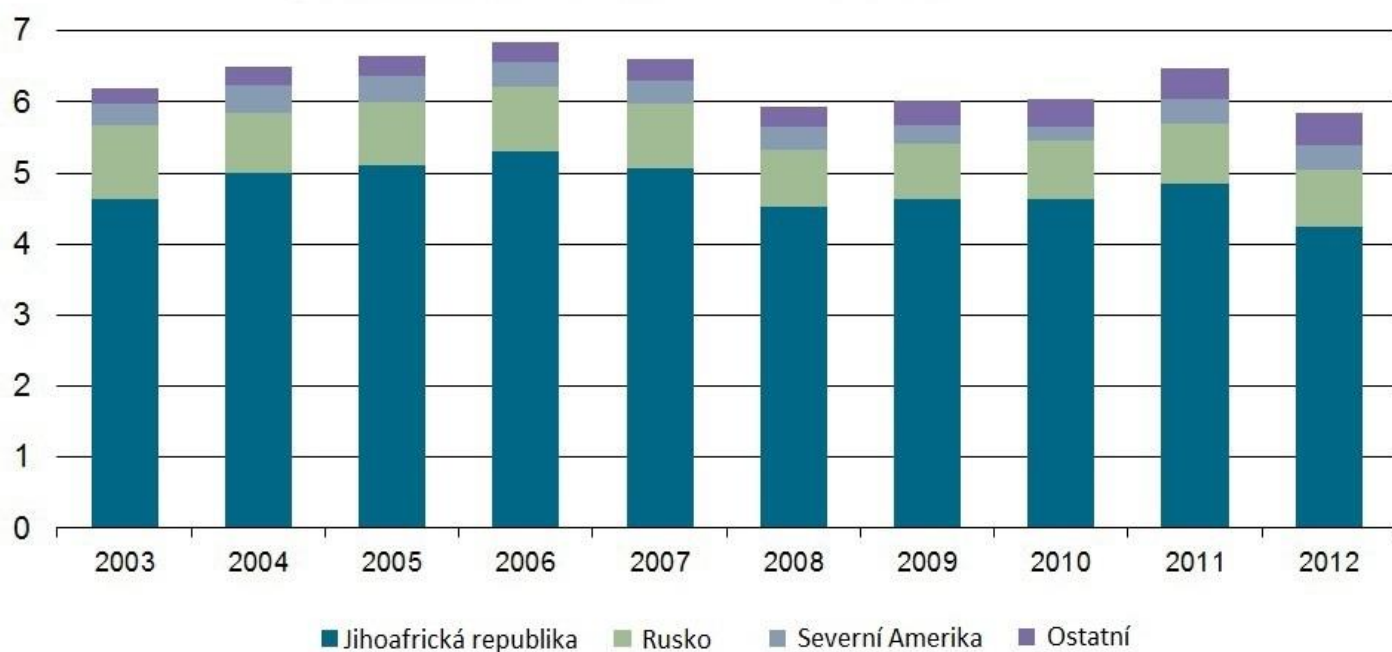
Použití platiny v průmyslových odvětvích se odvíjí od jejích významných vlastností – skvělé katalytické vlastnosti, odolnost vůči chemické korozi v širokém rozsahu teplot, vysoká teplota varu a mechanická odolnost. Největšího použití v dnešní době dosahuje v automobilovém průmyslu jako složka automobilového katalyzátoru (zde oxiduje toxické páry výfukových plynů – konverze oxidu uhelnatého na oxid uhličitý a oxidů dusíku na dusík a vodu). Používá se ovšem i ke katalýze mnoha dalších reakcí, jako je například oxidace amoniaku při výrobě kyseliny dusičné, reformování ropy (zvyšování oktanového čísla benzinů získaných destilací ropy), hydrogenace, dehydrogenace, izomerace, cyklizace, dehydratace, dehalogenace a oxidační reakce. Katalýza oxidačních reakcí se rozšířila i mimo automobilový průmysl a našla využití v dalších oblastech ochrany životního prostředí – využívá se například k redukci emisí oxidu uhelnatého z velkých plynových turbín, nebo k transformaci vodíkových molekul na aktivní atomy sloužící k redukci chlorovaných uhlovodíků, jako například trichloretylenu na ethan ve vodě.

Další významné využití platiny spočívá v jejím zakomponování do slitin. Tyto se vyznačují odolností vůči vysokým teplotám a využívají se i v elektrotechnice díky její lineární závislosti odporu na teplotě a stabilitě parametrů – výroba teploměrů, termočlánků a tenzometrů, ve slabé i silnoproudých elektrických obvodech pro spínací kontakty relé, rozvaděče a spínací jednotky. V elektrochemii se využívá platinových elektrod, protože podporují mnoho oxidačních reakcí, aniž by jim samy podléhaly. Slitina zlata, platiny a palladia se využívá ve stomatologii díky její vysoké teplotě tání a pevnosti. V dnešní době však platinu nahrazují jiné materiály, jako například palladium. V chemickém a sklářském průmyslu nachází platina uplatnění ve formě vnějších ochranných plášťů, chránících proti korozi agresivními látkami a materiály, jako jsou např. kyselina fluorovodíková nebo roztavené sklo. Vyrábí se z ní i chemické nádoby – v platinových miskách a kelímcích však není možno zahřívat svítivým plamenem, aby se nekontaminovaly rozpouštěním uhlíku, nesmí se v nich zahřívat sloučeniny, z nichž by platina mohla vznikat, nelze v nich tavit hydroxidy a peroxidy ani pracovat s fosforem, fosfidy, antimonem, antimonidy, arseničnany, antimoničnany, křemíkem, silicidy, borem a boridy [1–3].

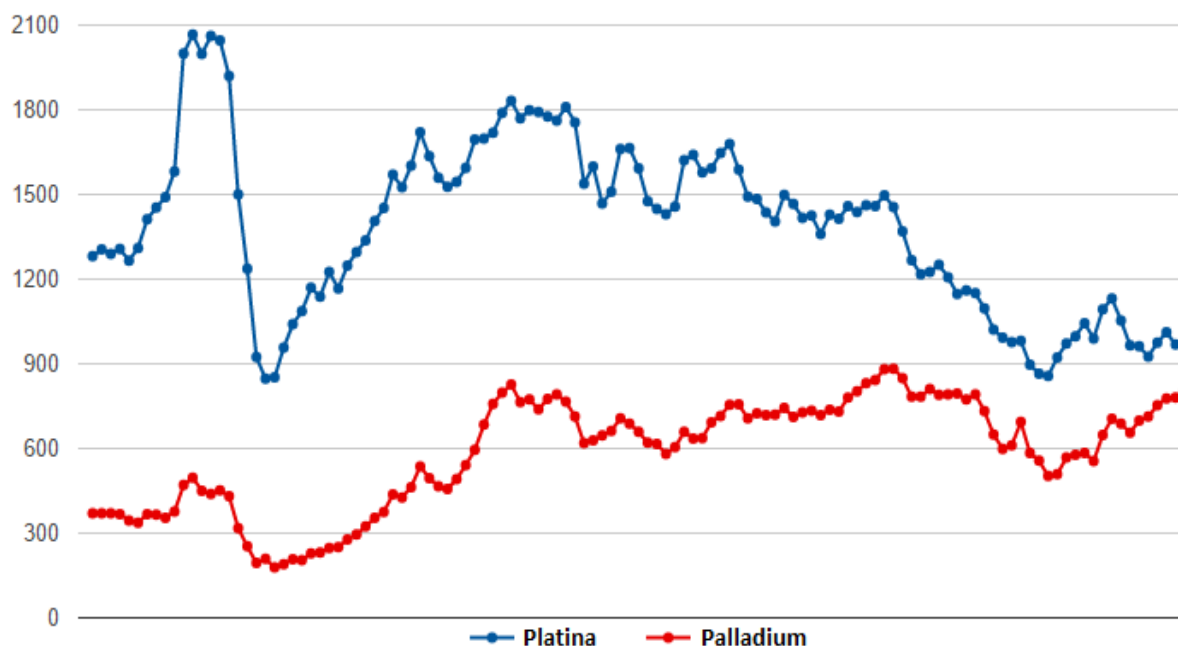
Mezi nejvýznamnější státy exportující platinu patří v dnešní době Jihoafrická republika, Rusko a Severní Amerika (viz obr. 1, 2). S platinou je běžně obchodováno v rámci uncí (1 unce \approx 28,35 g).



Obr. 1: Spotřeba platiny v milionech uncí v letech 2003–2012 podle odvětví [4].



Obr. 2: Export platiny v milionech uncí v letech 2003–2012 podle státu [4].



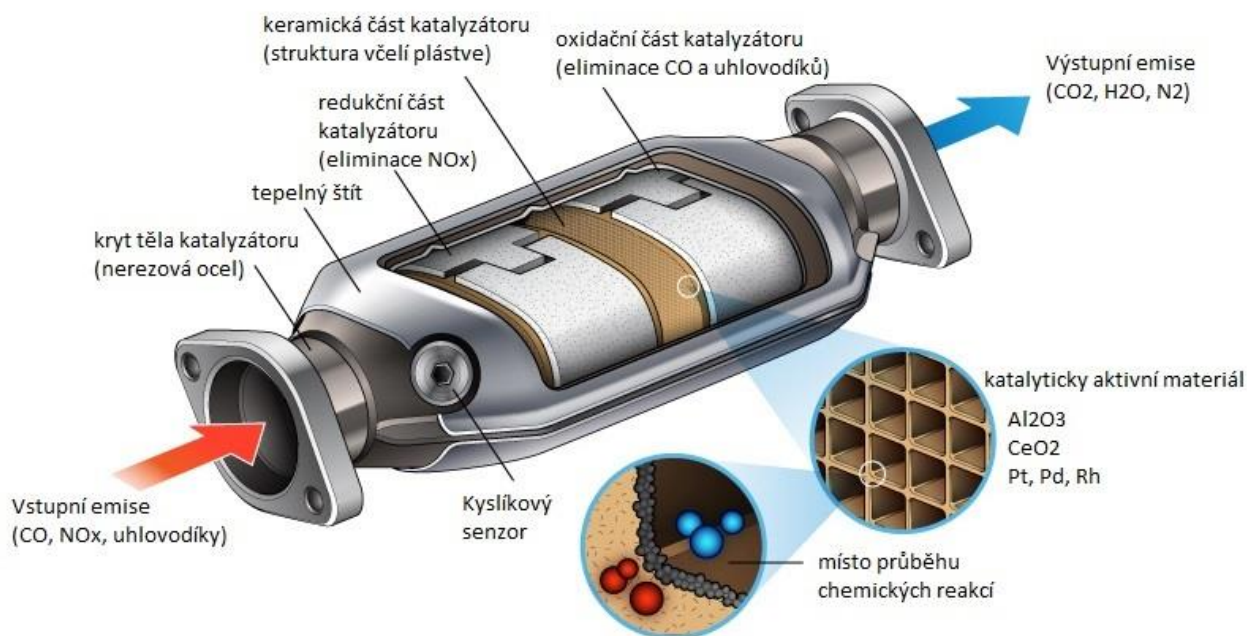
Obr. 3: Vývoj cen platiny a palladia v \$ za 1 unci od dubna 2007 do dubna 2017 [4].

2.2.1.1 Platina v automobilových katalyzátorech

Platina a další platinové kovy (zejména palladium a rhodium) se využívají v automobilových katalyzátorech. Jedná se o zařízení namontovaná do odvodu výfukových plynů v automobilu, kde převádí škodliviny, jako např. oxid uhelnatý (CO), uhlovodíky (C_mH_n) a oxidy dusíku (NO_x) na oxid uhličitý (CO_2), vodní páru (H_2O) a plynný dusík (N_2). Tento převod je umožněn vysokou teplotou a platinovými kovy uvnitř katalyzátoru. Nejpoužívanějším modelem v dnešní době je tzv. řízený trojcestný katalyzátor, který umožňuje odstranění všech tří škodlivých komponent současně. Základem je nosič, který tvoří šestihranné trubičky uspořádané do tvaru včelí plástve pro zajištění co největšího reakčního povrchu. Bývá nejčastěji z keramiky nebo legované oceli. Na nosič je nanášena mezivrstva tvořená oxidem hlinitým. Jeho funkce spočívá v odolnosti proti vysokým teplotám (až do $800\text{ }^\circ\text{C}$) a proti opakovanému střídání teplot. Na pórovité mezivrstvě je nanášena vlastní katalytická vrstva, tvořená velmi jemně rozptýlenými platinovými kovy.

Rychlým střídáním teploty, oxidačně-redukčních podmínek a mechanickou abrazí je katalyzátor chemicky a fyzicky namáhán, což způsobuje emisi platinových kovů do ovzduší a dalších složek životního prostředí, zejména v blízkosti silničních komunikací a míst s vysokou intenzitou dopravy. Množství uvolněných platinových kovů se stanovuje ve výfukových plynech nebo ve složkách životního prostředí s následnou korelací s dopravní statistikou. Množství a rychlost uvolňování kovů z katalyzátoru závisí na množství faktorů (např. stáří a typ katalyzátoru, rychlost a typ výfukových plynů, typ motoru apod.) a roste s rostoucí rychlostí a teplotou výfukových plynů. Katalyzátory u dieselových motorů mají dvakrát vyšší emisi platinových kovů oproti benzínovým motorům. S rostoucím stářím katalyzátoru emise klesá. Platinové kovy jsou z katalyzátoru emitovány ve formě jemně rozptýlených kovových nanočástic adsorbovaných na částice oxidu hlinitého z mezivrstvy. Zastoupení rozpustné frakce v celkových emisích se v rámci různých studií liší (zastoupení činí zhruba 10 %, některé zdroje uvádí méně než 1 %). Ve srovnání s laboratorně stanoveným množstvím platinových kovů ve výfukových plynech je v environmentálních vzorcích nalezeno

větší množství kovů. Toto je způsobeno např. nesprávnou obsluhou či nežádoucími vlivy na katalyzátor, což může vést k jeho částečné až úplné destrukci, a tím k větší emisi platinových kovů do prostředí. Odhadovaná roční emise platiny z katalyzátorů je 0,5 až 1,4 tuny. Na jeden kilometr se z běžného benzinového automobilu uvolní 5,4 – 111,5 ng platiny, 7,2 – 54,2 ng palladia a 2,2 – 76,9 ng rhodia [5–7].

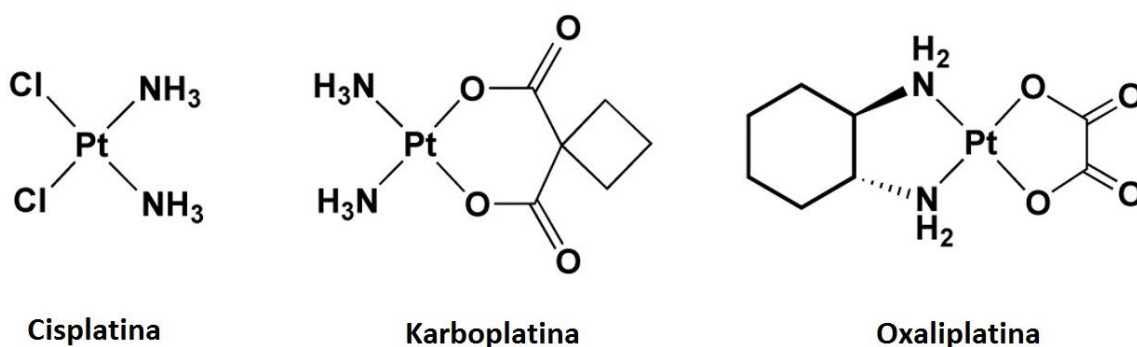


Obr. 4: Automobilový katalyzátor [8].

2.2.1.2 Využití platiny v lékařství

Současně nachází platina vysoké uplatnění ve zdravotnictví jako prostředek k léčbě rakoviny. Používány jsou deriváty platnatých a platičitých komplexů – jako první byla do terapie roku 1965 zavedena cisplatina (komplex *cis*-diaminodichloroplatnatý $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$), která je řazena do tzv. první generace platinových léčiv. Má široké spektrum účinku, její využití zahrnuje léčbu testikulárních karcinomů, karcinomů ovaria, prsu, děložního čípku, plic, močového měchýře a nádory měkkých tkání, kde se uplatňuje především jako součást kombinované terapie. Protinádorový mechanismus účinku cisplatiny je dobře prozkoumán *in vitro* na nádorových buněčných liniích – byl pozorovaný cytostatický efekt založený na kovalentní vazbě cisplatiny na nukleofilní centra DNA, zejména na guanin, čímž dochází k porušení struktury a funkce DNA. Cisplatina do živočišných buněk vstupuje pomocí difuze, následně se přemění na reaktivní formu (komplex platiny a vody). Cisplatina též může nescificky reagovat s celou řadou proteinů nezbytných pro procesy replikace DNA a buněčného dělení. Všechny tyto mechanismy se podílí na výrazné cytotoxicitě, ale také mutagenitě a karcinogenitě cisplatiny [9].

Vyvinuty byly i další „generace“ platinových léčiv. Karboplatina (cis-diamino(1,1-cyklobutan-dikarboxyláto)platnatý komplex)) patří do tzv. druhé generace a oxaliplatina (oxaláto-1,2-diaminocyklohexan platnatý komplex) do tzv. třetí generace léčiv. Obě sloučeniny se vyznačují nižší toxicitou oproti cisplatině a vykazují menší počet vedlejších účinků. Využití léčiv druhé a třetí generace k léčbě nádorových onemocnění však nedosahuje takové míry účinnosti jako použití cisplatin [10].



Obr. 5: Strukturní vzorce léčiv cisplatin, karboplatiny a oxaliplatin [11].

2.2.2 Palladium

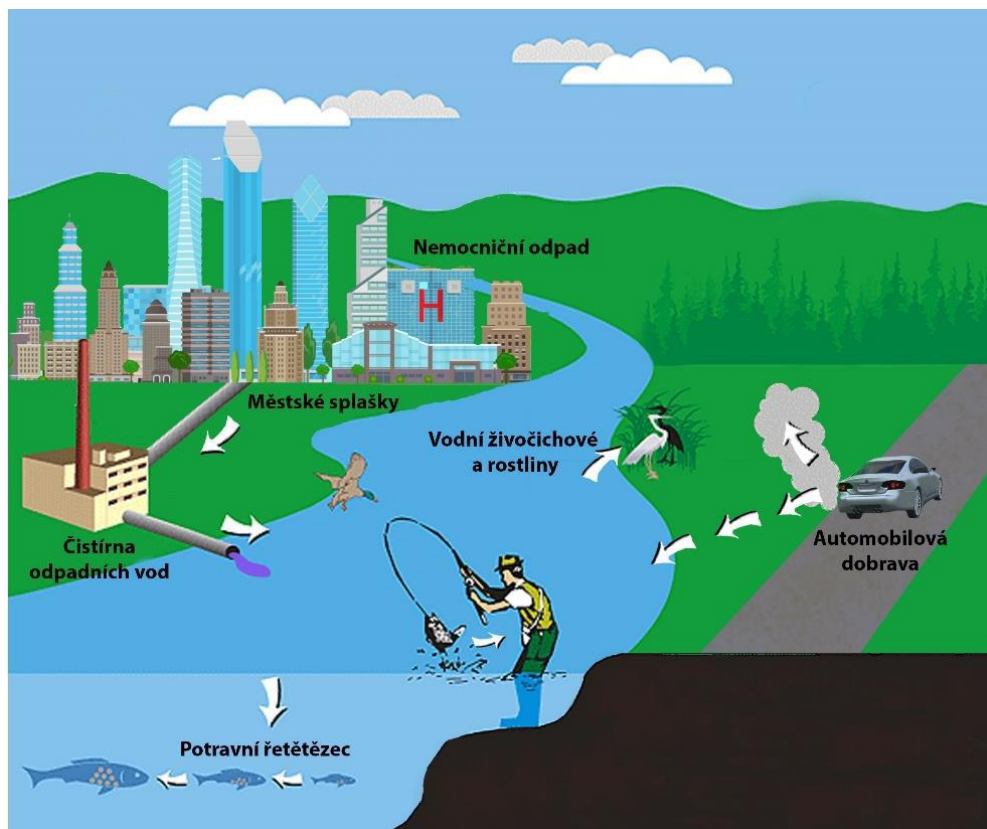
Palladium nachází využití jako katalyzátor především hydrogenačních, dehydrogenačních a oxidačních reakcí ve formě práškového kovu. V kombinaci s platinou a rhodiem ho lze nalézt v automobilových katalyzátorech, kde snižují obsah oxidů dusíku, uhlovodíků a oxidu uhelnatého ve výfukových plynech. Poměrně rozšířené jsou i dentální slitiny spolu s dalšími kovy jako je zlato nebo platina. Kovové nebo práškové palladium nachází také uplatnění v elektrotechnice, kde práškové pasty z palladia a stříbra slouží jako důležité produkty při výrobě mnoha součástek. Tyto pasty bývají používány např. v diodách, tranzistorech a integrovaných obvodech. Palladium v některých případech může nahradit i zlato v povrchové úpravě elektronických součástek, konektorů a polovodičů – nejčastěji to jsou sloučeniny $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ nebo PdCl_2 . V malém množství slouží jako součást slitin pro výrobu šperků, tzv. *bílého zlata*, ve kterém slouží jako náhrada potenciálně toxického niklu. V posledních letech bylo palladium použito při brachyterapii pro pacienty trpící rakovinou (např. prostaty). Brachyterapie je forma léčení rakoviny, kdy jsou radioaktivní zdroje záření implantovány přímo do zhoubného nádoru [12–14].

2.2.3 Rhodium, Ruthenium, Iridium a Osmium

Tyto čtyři platinové kovy nacházejí své uplatnění především v katalýze – tak jako platina či palladium slouží k zneškodňování výfukových plynů automobilů či jako katalyzátory zejména hydrogenací. Rhodium může navíc v podobě fosfanových komplexů vystupovat i jako katalyzátor hydrogenačních a hydroformylačních reakcí, kde nahrazuje jinak běžnější kobalt. Ruthenium, iridium a osmium slouží k výrobě velmi pevných slitin. Ruthenium se přidává ke slitinám platiny a palladia, což vede ke zvýšení její tvrdosti, ze slitin iridia a osmia se vytváří nástrojové čepy a další součástky. Z iridia se mohou připravovat i chemické nádoby, které svou odolností předčí platinu a používají se pro rozklady vzorků tavením nebo spalováním za vysokých teplot. Nalezneme jej také jako součást Pt/Ir elektrod, které se vyznačují dlouhou životností, nebo jako součást cívek spalovacích motorů [2].

2.3 Výskyt platinových kovů v životním prostředí

Mnoho studií se zaměřuje na hromadění platiny ve složkách životního prostředí, a s příchodem novějších typů automobilových katalyzátorů začínají být monitorovány také palladium a rhodium. Platinové kovy jsou do životního prostředí emitovány zejména z automobilových katalyzátorů v kovové formě vázané na oxid hlinitý (Al_2O_3) společně s Ce. Mimo kovovou formu se platina uvolňuje také ve formě oxidů, chloridů a vázaná na uhlovodíky. Po uvolnění z katalyzátoru se emitované částice z výfukových plynů usazují na povrchu silnice a dešťovou vodou dochází k jejich smývání do okolí, kde může dojít ke znečištění řek a vodních ploch, případné usazování nebo znečištění podzemních vod a dalšímu transportu částic.



Obr. 6: Koloběh platinových kovů v životním prostředí [15].

Protože je platina vylučována v kovové formě, byla považována za inertní. Nejnovější studie však prokázaly vyšší podíl rozpustných sloučenin platinových kovů. Platinové kovy se mohou transformovat na rozpustnější, biodostupnější sloučeniny po jejich vstupu do životního prostředí. To je způsobeno například siderofory – nízkomolekulární organické sloučeniny produkované rostlinami, houbami a bakteriemi za účelem zvýšení dostupnosti železa. Ty vytvářejí s platinou a palladiem rozpustné komplexy a tím zvyšují jejich rozpustnost a mobilitu. Potenciál zvyšovat biodostupnost platinových kovů je také zaznamenán u jiných komplexotvorných látek, jako jsou například kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) a huminové látky, které zvyšují rozpustnost platiny a palladia v tucích. To vede k jejich možné akumulaci ve vodních organismech [5, 16, 17].

Ve studii [18] je uvedeno, že vzorky prachu odebrané ve vzdálenosti 0 až 10 metrů od silnice, je poměr Pt/Rh konstantní (okolo 7,1), zatímco poměr Pt/Pd je proměnlivý (2,0 – 26,6), z čehož vyplývá rozdílné chemické chování Pd a Rh. Roční studie navíc dokázala, že poměr Pt/Rh se nemění ani v závislosti na množství srážek a koreluje s poměrem

v automobilových katalyzátorech, zatímco Pt/Pd byl opět proměnlivý (1 – 18) a nenaznačoval žádnou souvislost s množstvím srážek. Tento fakt je brán jako důkaz rozpustnosti sloučenin Pd. Vyšší mobilita palladia v životním prostředí oproti platině je také dokázána snižujícím se poměrem Pt/Pd se zvětšující se vzdáleností od silnice. Rozpustnost frakce platinových kovů v emisích katalyzátorů byla stanovena na minimálně 10 %. Rozpustnost kovové platiny se zvyšuje s rostoucí salinitou a menší velikostí částic, s rhodiem sdílí rostoucí rozpustnost se snižujícím se pH.

Testovaný byl i přestup platiny z kontaminované půdy do rostlin. Rostliny byly pěstovány v ochranném skleníku, aby bylo zamezeno kontaminaci rostlin vnějšími vlivy. Byla použita jak půda ošetřená prachem z tunelu dálnice, tak půda nekontaminovaná. Během 6 měsíců experimentu rostliny absorbovaly pouze 0,02 – 0,6 % z celkového obsahu platiny v kontaminované půdě. Sloučeniny platiny byly v půdě přítomné v oxidované a imobilizované formě – je ale možné, že v delším časovém úseku by se mohly některé sloučeniny remobilizovat a tím se stát pro rostliny opět dostupné. Poměr Pt/Rh v rostlinách na kontaminované půdě činil 6:1, což odpovídá poměru v katalyzátorech. Transferový koeficient byl určený jako poměr koncentrace platiny v rostlině vůči koncentraci platiny v půdě a klesal v pořadí Pd > Pt ≥ Rh. V rostlinách rostoucích na nekontaminované půdě byla koncentrace platinových kovů pod hranicí detekovatelnosti [18].

Tabulka 1: *Koncentrace platinových kovů ve vybraných environmentálních matricích* [5].

Vzorek	Město, stát (rok odběru)	Lokalita	Obsahy / koncentrace platinových kovů
Ovzduší PM10	Brno, Česká republika (2007)	frekventovaná ulice v intravilánu města	Pt: 5,3 pg m ⁻³ Pd: 32,4 pg m ⁻³ Rh: 3,62 pg m ⁻³
	Madrid, Španělsko (1999–2000)	hlavní silniční okruh	Pt: 17,7 pg m ⁻³ Rh: 4,6 pg m ⁻³
	Göteborg, Švédsko (1999–2000)	hlavní silniční okruh	Pt: 4,1 pg m ⁻³ Pd: 1,6 pg m ⁻³ Rh: 0,8 pg m ⁻³
	Řím, Itálie (1999–2000)	hlavní silniční okruh	Pt: 8,1 pg m ⁻³ Pd: 54,9 pg m ⁻³ Rh: 3,0 pg m ⁻³
	Mnichov, Německo (1999–2000)	Hlavní silniční okruh	Pt: 4,1 pg m ⁻³ Rh: 0,3 pg m ⁻³
Silniční prach	Madrid, Španělsko (1999–2000)	hlavní silniční okruh a centrum města	Pt: 220 ng g ⁻¹ Rh: 74 ng g ⁻¹
	Göteborg, Švédsko (1999–2000)	hlavní silniční okruh a centrum města	Pt: 123 ng g ⁻¹ Rh: 48 ng g ⁻¹
	Řím, Itálie (1999–2000)	hlavní silniční okruh a centrum města	Pt: 34 ng g ⁻¹ Rh: 5 ng g ⁻¹
	Mnichov, Německo (1999–2000)	hlavní silniční okruh a centrum města	Pt: 179 ng g ⁻¹ Rh: 31 ng g ⁻¹
	Londýn, Anglie (1999–2000)	hlavní silniční okruh a centrum města	Pt: 53 ng g ⁻¹

2.4 Toxicita platinových kovů

Nebezpečnost platinových kovů závisí nejen na jejich koncentraci v životním prostředí, ale také na jejich rozpustnosti a biologické dostupnosti. Rozpustnost sloučenin platinových kovů značně ovlivňuje jejich akutní toxicitu. Mezi rozpustné sloučeniny se řadí PtO, PtO₂

a PtCl_2 . Jedním z faktorů ovlivňujících rozpustnost platiny je síra – jejím navázáním na platinu se zvyšuje její rozpustnost. Rozpustnost platiny také ovlivňuje velikost emitovaných částic – čím menší částice, tím větší rozpustnost sloučeniny. Platina se také může transformovat do rozpustnějších forem pomocí přírodních organických hmot (např. huminové kyseliny).

Některé jednoduché komplexy platiny vykazují baktericidní účinky. Při letálních koncentracích komplexů dochází k inhibici buněčného dělení a inhibici syntézy DNA, RNA i ribozomů, k poruchám biochemických a biologických procesů však dochází již při mnohem nižších koncentracích (např. snižování tělesné váhy a obsahu bílkovin u živočichů, nebo inhibice růstu, snížení nárůstu listové plochy a snížení míry transpirace u rostlin). Testy na potkanech prokázaly poškození DNA v důsledku působení platiny na organismus.

Pro lidské zdraví představuje styk s rozpustnými sloučeninami platinových kovů nebezpečí především z hlediska alergenicity. Onemocnění vznikající po styku rozpustných sloučenin platiny s lidským organismem je označováno jako „platinosis“, avšak není onemocněním jako takovým, jedná se o projev podráždění a vznik přecitlivělosti. Mezi hlavní sloučeniny vyvolávající takovou reakci patří iontové komplexy platiny obsahující halogenové ligandy (např. kyselina hexachloroplatičitá nebo chlorované soli platiny, jako jsou např. hexachloroplatičitan amonný a hexachloroplatičitan draselný). Alergická reakce se stupňuje s počtem atomů chloru ve sloučenině. Mezi projevy alergické reakce organismu patří nejčastěji vyrážky, méně často dochází k zánětu spojivek, který může vést ke světloplachosti, vyskytují se případy rýmy, zánětu nosohltanu i hlubších cest dýchacích, kašel, dechové obtíže, bolesti na prsou, případně i vznik záduchy. Kovové palladium je kožní senzibilizátor způsobující kontaktní dermatitidu a některé jeho soli mohou způsobovat také vážná kožní a oční podráždění. Rhodium je toxikologicky prakticky neznámé.

Komplexy platiny, které se využívají jako cytostatika (cisplatina, karboplatina), jsou mutagenní a byly dle IARC zařazeny mezi látky podezřelé z karcinogenity pro člověka. Další podstatné nebezpečí pro lidský organismus představuje inhalace platinových kovů navázaných na částice polévatého prachu. Částice $\text{PM}_{2,5}$ představují větší zdravotní riziko oproti PM_{10} , protože v lidském těle ultrajemné částice poskytují větší reakční povrch na jednotku hmotnosti plic. Celkově se na frakci $\text{PM}_{2,5}$ zachytí asi 30 – 57 % z celkově naměřené Pt. Dospělý člověk z velkého města s hustým provozem má koncentraci platiny v moči mnohem větší než člověk z místa s nižší frekvencí dopravy. Na proteiny v lidské krvi se váže pouze Pt (II), nicméně vzniku této vazby může předcházet redukce Pt (IV) na Pt (II). Následně je platina pomocí bílkovin transportována do jater a ledvin, kde může docházet k její akumulaci [3, 5, 6, 18, 19, 20, 21].

2.5 Analýza platinových kovů

2.5.1 Odběr vzorků

Vzorky rud, minerálů a prekoncentrovaných technických produktů se získávají v rozemleté nebo práškové podobě, kovy a jejich slitiny ve formě odštěpků či hoblin. Platina navázaná na nosičích z hliníku musí být před další úpravou rozmělněna [22]. Elektronický odpad může obsahovat slitiny s mědí, niklem nebo olovem – tavením s hliníkem je získána křehká slitina, která se následně rozdrtí na prášek. Homogenní odběr vzorků z biologických materiálů je velice obtížný a často vyžaduje použití destruktivních metod, což znemožňuje získání jiných informací kromě celkového obsahu platiny ve vzorku. Pro analýzu platiny v moči jsou původní, neupravené vzorky nevhodné – vzorky musí projít např. sublimačním sušením nebo mokrým

rozkladem a následným zpopelněním. Krevní vzorky mohou být zmrazeny a lyofilizovány [23], homogenizovány s látkami, jako je Triton X-100 (R) [24] a separovány na plazmový ultrafiltrát a bílkoviny [25], nebo pokud je to vhodné, analyzovány přímo bez předběžné úpravy [3].

2.5.2 Analytické metody

2.5.2.1 Spektrofotometrie

Pokud nemají původní sloučeniny inherentní absorpční spektrum, mohou být ošetřeny organickými či anorganickými reagenty pro vytvoření barevných rozpustných komplexů. Ty mohou být měřeny pomocí absorpční spektrofotometrie. Před měřením je důležité oddělit platinové kovy od dalších přítomných prvků. Detekční limit se pohybuje v jednotkách mg/kg (mg/l) [3, 26–31].

2.5.2.2 Radiochemické metody

Neutronová aktivační analýza je velmi citlivou metodou stanovení stopového množství platiny (koncentrace <1 µg). Tato analýza je o několik řádů přesnější než stanovení pomocí spektrofotometrie. Radiochemické metody jsou používány na řadu matic – detekční limity jsou 1 – 2 µg/kg v horninách [32], 30 µg na kg sušiny v rostlinném materiálu [33], 1 – 3 µg/kg v rostlinném materiálu a v živočišné tkáni [34] a 100 µg/kg v polétavém prachu [3, 35].

2.5.2.3 Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Tato metoda umožňuje vysoce selektivní, citlivou, nedestruktivní a rychlou analýzu platiny. Detekční limit byl určen na 32 µg na litr vodného roztoku [36]. Novější metody umožňují menší rozměr vzorku (5 – 40 µg) a nižší detekční limity [3, 37].

2.5.2.4 Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu

ESCA je obvykle používána v povrchové analýze zahrnující několik atomových vrstev (1 – 2 nm). Tato technika se využívá pro speciální účely, např. analýzu mikročástic z výfukových plynů po průchodu automobilovým katalyzátorem [3, 38].

2.5.2.5 Kapalinová chromatografie

Ve studii [39] byla analyzována Pt (II) ve vodných roztocích, které byly upraveny EDTA, kyselinou octovou a maleonitriledithiolem. Spektrofotometrický detekční limit pro tuto metodu byl 0,2 ng na litr. Za použití iontoměničové chromatografie byla ve studii [40] separována Pt (IV) jako hexachlorokomplex na koloně využívající polární aniontovou výměnu. Komplex byl stanovován pomocí ultrafialového záření. U vzorků ošetřených lučavkou královskou byl detekční limit 30 µg/l bez prekoncentrace, po prekoncentraci byl dosažen detekční limit < 1 µg/l [3].

2.5.2.6 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS je metoda s vysokou selektivitou a specifiitou a je často využívána při analýze platiny v biologických vzorcích. Vystávají problémy s radiací z molekul a radikálů, zejména z neodseparovaných matic, což je možné překonat pomocí radiačního kontinua, nebo aplikací „Zeemanova jevu“. Ke stanovení platiny v rozsahu detekčního limitu je často nutná co nejdokonalejší separace vzorku od matrice. Metody stanovení zahrnují kontrolovanou dehydrataci s následným zpopelněním [41], reakce vzorku s dusičnou a chloristou kyselinou [42], centrifugální filtrace s následnou chelatací [43] nebo vysokotlaké zpopelněvání s následnou extrakcí [44]. Detekční limity se pohybují okolo 30 µg/l nebo µg/kg [3].

2.5.2.7 Elektrochemické metody

Z dostupných voltametrických metod se pro stanovení platiny uplatňuje zejména polarografie. Ve studii [45] bylo dosaženo detekčního limitu $0,025 \mu\text{g/kg}$ při analýze platiny pulzní polarografií. Vzorek získaný z rudy byl prekoncentrován dokimastickou tavbou a následně získaný komplex Pt (II) s ethylendiaminem byl stanoven pulzní polarografií v alkalickém roztoku. Tato metoda však neumožňuje přímé stanovení platiny v komplexních sloučeninách z důvodu možného rušení těžkými kovy nebo sraženinami platiny s dalšími kovy ve formě hydroxidů. Z tohoto důvodu se využívá inverzní voltametrie. Ve studii [46] byla použita elektroda ze skelného grafitu pro analýzu platiny v syntetických roztocích. Po prekoncentraci bylo dosaženo detekčního limitu $0,04 \mu\text{g/l}$, což je pro stanovení obsahu platiny v rudách dostačující [3].

2.6 Voltametrie (polarografie)

Voltametrie a polarografie jsou elektroanalytické metody, při nichž sledujeme závislost elektrického proudu, procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném pracovním roztoku, na jejím potenciálu, který se mění s časem. Výsledkem této závislosti je polarizační křivka (polarogram, voltamogram), z níž je následně určen obsah a druh analytu. Pracovní (měrná) elektroda je polarizovatelná, srovnávací elektroda je nepolarizovatelná. Není-li v roztoku látka, která by se oxidovala či redukovala, je pracovní elektroda zpolarizována a protéká jí pouze kapacitní (nabíjecí) proud potřebný na změnu jejího potenciálu. Pokud je v roztoku přítomna látka, která se při určitém potenciálu oxiduje nebo redukuje (tzv. depolarizátor nebo elektroaktivní látka), dojde k depolarizaci elektrody a bude jí protékat elektrolytický (faradayický) proud. Velikost odpovídajícího anodického či katodického proudu určuje míru koncentrace tohoto depolarizátoru, tedy stanovovaného analytu. Napětí vkládané na pracovní a referenční elektrodu ze zdroje je měřeno voltmetrem, proud tekoucí článkem je měřen ampérmetrem. Se změnou vloženého napětí se mění potenciál polarizovatelné pracovní elektrody (potenciál referenční elektrody zůstává po celou dobu měření konstantní). V praxi se využívá tříelektrodového zapojení: proud protéká mezi pomocnou a pracovní elektrodou a potenciál je měřený mezi pracovní a referenční elektrodou za bezproudového stavu. Reakce probíhající na pomocné elektrodě se nesledují [47–49].

2.6.1 Elektrody

Pracovní elektroda využívaná ve voltametrické (polarografické) bývá rtuťová nebo z pevného materiálu. Klasická rtuťová elektroda je realizována jako rezervoár se rtutí spojený ohebnou hadičkou s tlustostěnnou kapilárou. Zvednutím rezervoáru vzniká tlak, pod kterým protéká rtuť kapilárou a odkapává do roztoku (zhruba ve 3–5 s intervalech). Použití nacházejí i elektrody z jiných, pevných materiálů, například platinové, grafitové nebo rtuťová kapka visící na platinovém či stříbrném drátku, který je dokonale izolován od roztoku. Rtuť má však oproti elektrodám z pevných materiálů velkou výhodu – její povrch je homogenní a lze ho podle potřeby obměnit, takže každou analýzu je možné provést vždy s nově obnoveným povrchem elektrody. Povrch elektrod z pevných materiálů se elektrolytickým vylučováním mění, a proto bývají polarografické křivky zaznamenané těmito elektrodami špatně reprodukovatelné. Klasickou rtuťovou elektrodou je kapající elektroda (DME – dropping mercury electrode). Z historických důvodů se voltametrie za použití DME nazývá polarografie. Neustálé obnovování povrchu elektrody má však i své nevýhody. Neustále se měnící povrch komplikuje šíření difuze a časový rozsah analýzy je určen životností kapky, což činí zhruba 0,5 – 10 s. Dnes je proto DME nahrazována statickou rtuťovou kapkovou

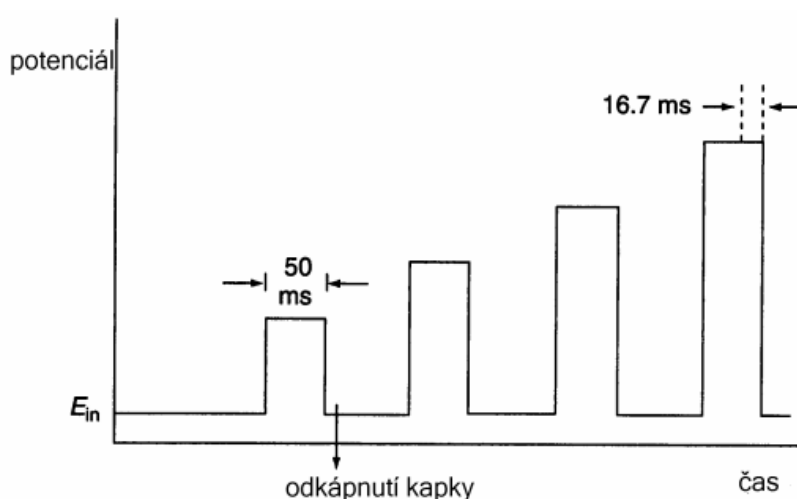
elektrodou (SMDE) s obnovovaným povrchem pro polarografii, nebo visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE) pro voltametrii. U elektrody v SMDE módu protéká rtuť hlavou o velikosti asi 10 cm při otevření ventilu, který reaguje na elektrický signál. Otvor je téměř okamžitě uzavřen a kapka setrvá na svém místě, dokud není uvolněna klepadlem, které je opět řízeno elektrickým signálem. V opakovaném režimu může sloužit jako náhrada klasické rtuťové kapající elektrody. Jako referenční elektrody se používají elektrody II. typu, zejména argentochloridová, merkurosulfátová či kalomelová. Pomocné elektrody bývají z inertního materiálu (platina, uhlík) a ve srovnání s pracovní elektrodou mají větší povrch – jedná se o plíšek, silnější drátek nebo tyčinku. Pomocné elektrody jsou odděleny od analyzovaného roztoku přepážkou, aby se zabránilo jeho kontaminaci vznikajícími produkty a zároveň nebylo zabráněno průchodu proudu [47–51].

2.6.2 Pulzní voltametrie

Pulzní voltametrie patří k moderním elektroanalytickým metodám, často slouží ke zjišťování reverzibility elektrodového děje nebo k charakterizaci produktů elektrodové reakce. Metody jsou zaměřeny na snížení detekující hranice voltametrických měření – mez je možno snížit až na 10^{-8} mol/l koncentrační úrovně podstatným zvýšením faradayického proudu k nefaradayickému. Ve všech pulsních voltametrických metodách je měřen protékající proud po určité, přesně danou dobu (vzorkování, z angl. *sampling*) – příslušné voltamogramy jsou tvořeny „schůdky“, jejichž hustota je dána rychlostí vzorkování a rychlostí změny potenciálu vkládaného na elektrodu [49].

2.6.2.1 Normální pulzní voltametrie (NPV)

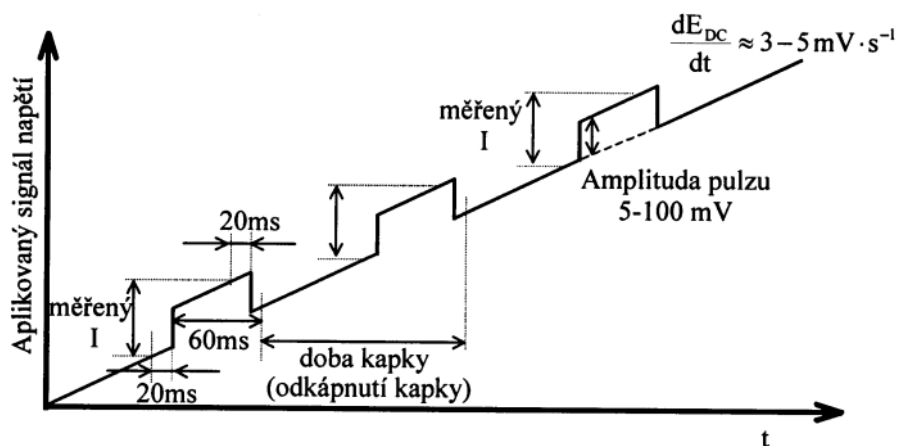
V normální pulzní voltametii jsou na elektrodu vkládány pulzy s postupně rostoucí amplitudou. Pulzy jsou dávkovány vždy jeden pulz na jednu kapku, přičemž je vložen v přesný časový úsek, a to konkrétně na konci doby trvání kapky. Mezi jednotlivými pulzy je potenciál elektrody udržován na stálé úrovni, při které nedochází k reakci analytu. Proto je tato metoda vhodná i pro práci s tuhými elektrodami – nedochází k adsorpci látek a tvorbě filmu. I přesto je však dosahováno lepších výsledků při použití rtuťové elektrody [47, 49, 52].



Obr. 7: Sled pulzů u normální pulzní voltametrie [49].

2.6.2.2 Diferenční pulzní voltametrie (DPV)

Při této metodě je pulz opět aplikován ke konci životnosti kapky. Potenciál lineárně stoupá s časem. Registruje se proud těsně před aplikací pulzu a poté během doby pulzu. Rozdíl těchto proudů je zobrazován v závislosti na vkládaném potenciálu. Výsledkem je maximum v podobě píku, jehož výška je přímo úměrná koncentraci analytu [47, 49, 52].



Obr. 8: Časový průběh napětí mezi pracovní a referenční elektrodou při DPV [52].

2.6.3 Stripovací (rozpuštěcí) voltametrie

Stanovení složek vzorku pomocí stripovací voltametrie neprobíhá jejich vylučováním na polarizovatelné elektrodě, ale naopak pomocí jejich elektrolytického rozpouštění – analyt nadeponovaný na elektrodě je podroben elektrochemické přeměně, čímž je z elektrody odstraněn, odtud tedy anglický název „stripping“. Jako polarizovatelná elektroda se používá rtuťová elektroda SMDE, popř. elektrody z tuhých materiálů (grafit, platina, zlato).

V prvním kroku stripovací voltametrie dochází k vylučování stanovované látky na elektrodě za intenzivního míchání a při konstantním potenciálu. Nahromadění se nechá probíhat desítky sekund až desítky minut, podle obsahu stanovované látky – zakoncentrované množství analytu je závislé na nastavené době depozice. Následuje doba ustálení, kdy se vypne míchání a případně se vymění elektrolyt. Na závěr se zahájí lineární změnou potenciálu elektrolytické rozpouštění nahromaděných produktů elektrolyzy a zaznamenává se rozpouštěcí polarografická vlna. Stripovací voltametrie se dále dělí na tři typy: anodickou, katodickou a adsorpční [53, 54].

2.6.3.1 Anodická stripovací voltametrie (ASV)

Anodická stripovací voltametrie je určena pro stanovení nízkých koncentrací kationtů kovů. Během stanovení dochází po vložení vhodného potenciálu na pracovní elektrodu k redukci kationtu kovu na pracovní elektrodě a tvorbě amalgámu při použití rtuťové pracovní elektrody. Na pevných elektrodách dochází k vyloučení kovu v krystalické formě. Selektivitu metody je možné částečně ovlivnit nastavením vhodného potenciálu – takto jsou ze stanovení vynechány ty ionty, pro které je nastavený potenciál nedostatečný [55].

K elektrodě je analyt dopravován pomocí difuze a prouděním, což je možné urychlit a deponované množství zvýšit pohybováním elektrodou či mícháním roztoku. Nastavením příliš vysokého depozičního času může dojít k porušení linearit signálu z důvodu nasycení povrchu elektrody analytem. Po uplynutí depozičního času pokračuje stanovení množství

analytu anodickým skenem potenciálu, čímž dochází k opětovné oxidaci amalgámu na elektrodě. Naměřený oxidační proud může být následně použit jako měřítko koncentrace analytu [56].

2.6.3.2 Katodická stripovací voltametrie (CSV)

Katodická stripovací voltametrie se od ASV liší jak způsobem akumulace, tak i způsobem detekce. Metoda je vhodná pro látky tvořící s elektrodou nerozpustnou sůl, popřípadě tvořící na povrchu elektrody nerozpustný film. Depozice analytu započne vložím vhodného potenciálu na pracovní elektrodu, následuje oxidace elektrody nebo přítomného analytu a ukotvení analytu na elektrodu. Na elektrodu se analyt ukládá ve formě soli typu $\text{Hg}_2\text{A}_2^{2+}$. Hg_2^{2+} ionty pocházejí ze rtuťové elektrody, která se oxiduje i při slabě záporném potenciálu. Nejčastěji používaný rozsah potenciálu je -0,2 V až +0,4 V (vs. Ag/AgCl/3 mol/l KCl).

Takto je možné stanovovat např. halogenderiváty, halogenidy, pseudohalogenidy a organické anionty. Organické látky je možné stanovovat podobně jako anorganické ionty, mezi látky reagující s Hg_2^{2+} patří např. thioly, cystein, thiomocovina, thioaminy a další. Pro stanovení arsenu je nutné jej nejdříve redukovat na oxidační stav +3. Arsen se většinou vyskytuje v oxidačním stavu +5 a před jeho stanovením je tedy vždy nutné jej redukovat, např. hydrazinem (N_2H_4) či siřičitanem sodným (Na_2SO_3) [57,58].

2.6.3.3 Adsorpční stripovací voltametrie (AdSV)

AdSV je metodou přesnější ve srovnání s anodickou stripovací voltametrií, její detekční limity dosahují řádu ng/l. Vyšší citlivost metody je způsobena tím, že po adsorpci zůstává sloučenina na povrchu elektrody, zatímco u ASV deponovaný kov difunduje rtuťovým filmem či kapkou. Výsledkem je vyšší koncentrace analytu na povrchu elektrody při akumulární adsorpci ve srovnání s elektrolýzou a tvorbou amalgámu, jak tomu je u ASV.

Jedná se o kombinaci akumulace a voltametrického stanovení, pokud je možné analyt ve vhodné formě akumulovat na povrch elektrody pomocí adsorpce a následně voltametricky stanovit pomocí oxidace či redukce. Adsorpční akumulace je vhodným doplňkem k elektrolýze. Metoda je vhodná pro prvky, které normálně není možné akumulovat či stanovit, protože s nimi na elektrodě probíhají nevratné reakce, nebo nemají dostatečnou schopnost tvořit s elektrodou amalgám. Mezi tyto prvky patří hliník, železo, kobalt, nikl, titan, chrom, molybden, vanad a platinové kovy. Metoda je také vhodná pro velký počet organických sloučenin.

Organické sloučeniny, které jsou povrchově aktivní, se adsorbují přímo na povrch elektrody. Prvky ve stopových koncentracích se musí před samotnou adsorpcí nejprve převést na těžko rozpustné komplexy. Následné stanovení je založeno na redukcí centrálního atomu nebo ligandů daného komplexu. Mezi nejčastěji používaná činidla pro tvorbu komplexů patří např. pyrokatechol (benzen-1,2-diol) pro stanovení U, Cu, Fe, Sb a Sn, 8-hydroxychinolin pro stanovení Mo, Cu, Cd a Pb a formazon (komplex tvořený formaldehydem a hydrazinem) pro stanovení Pt [57, 58].

2.6.4 Statistické vyhodnocení

2.6.4.1 Mez detekce

Mez detekce (LOD) voltametrické analýzy je dána nejmenším množstvím analytu ve vzorku, které ještě může být detekováno a vyvolá odezvu měřicího systému, která je rozpoznatelná od okolních vlivů. Jedná se o takovou koncentraci analytu, která vyvolá odezvu měřicího přístroje třikrát větší, než je úroveň šumu pozadí. Stanovení LOD je provedeno opakovanou analýzou slepého vzorku.

Výpočet meze detekce je proveden následovně:

$$MD = \frac{3 \cdot s_b}{S} \quad (1)$$

kde s_b je směrodatná odchylka naměřených hodnot slepých vzorků a S je citlivost daná směrnici kalibrační křivky [59].

2.6.4.2 Mez stanovitelnosti

Mez stanovitelnosti (LOQ) voltametrické analýzy je nejnižší koncentrace analytu, kterou lze s definovaným stupněm přesnosti a správnosti kvantitativně vyhodnotit. Jedná se o takovou koncentraci analytu, která vyvolá odezvu měřicího přístroje desetkrát větší, než je úroveň šumu pozadí.

Výpočet meze stanovitelnosti je proveden následovně:

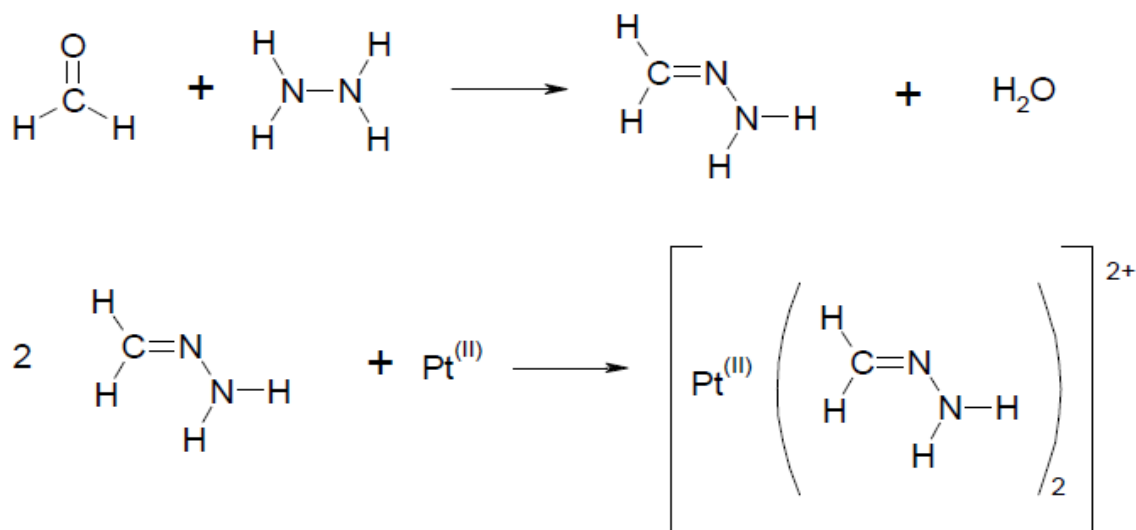
$$MS = \frac{10 \cdot s_b}{S} \quad (2)$$

kde s_b je směrodatná odchylka naměřených hodnot slepých vzorků a S je citlivost daná směrnici kalibrační křivky [59].

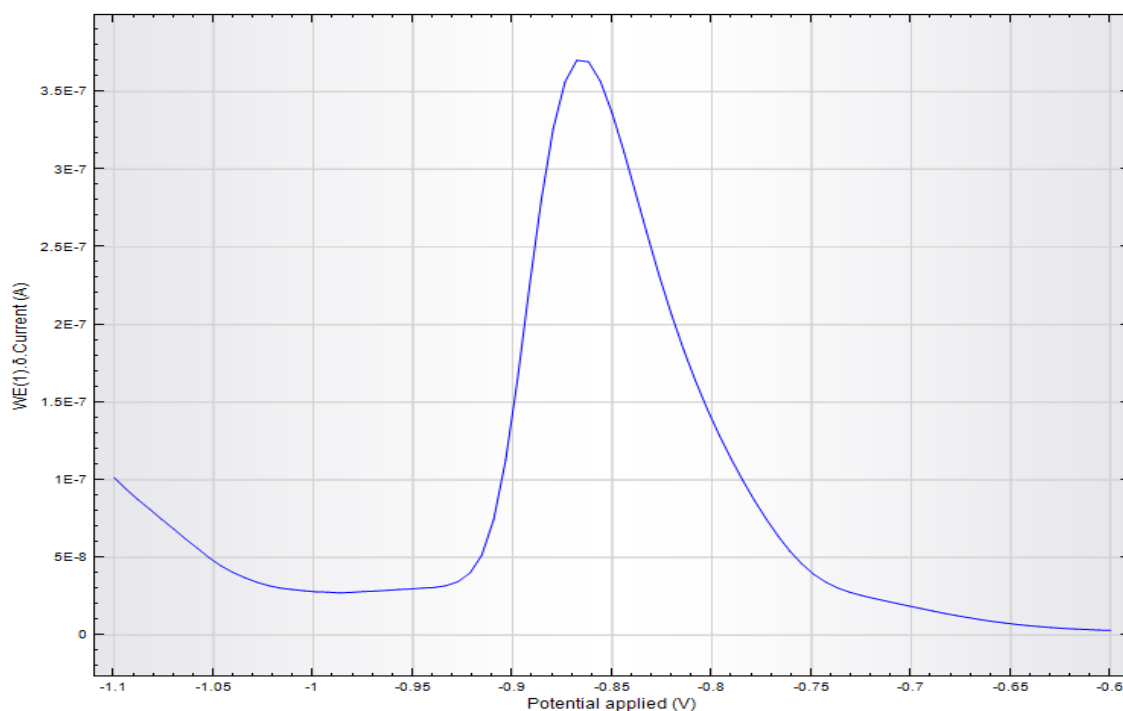
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro stanovení platiny ve vzorku je využívána metoda adsorpční stripovací voltametrie. Konkrétní forma metody použitá v této práci byla vytvořena firmou Metrohm. Původní metoda uvádí, že je možné nastavením módu elektrody na HMDE mód a použití metody diferenčně pulzní voltametrie (DPV) dosáhnout detekčního limitu přibližně 0,1 ng/l. Cílem bakalářské práce bylo ověřit funkčnost metody a následně ji dle získaných výsledků optimalizovat.

V připraveném elektrolytu kondenzuje formaldehyd s hydrazin síranem za vzniku odpovídajícího hydrazonu. Po přidání Pt^{II} reakcí s hydrazonem vzniká komplex (viz obr. 9). Tento komplex je při samotném měření adsorbován na povrch rtuťové elektrody, kde snižuje přepětí vodíku. Naměřený signál redukce přepětí vodíku je odpovídající koncentraci komplexu platiny. Stanovení je díky katalytickým vlastnostem platiny velmi citlivé.



Obr. 9: Rovnice přípravy komplexu platiny pro následující stanovení jeho koncentrace.



Obr. 10: Ukázka datového výstupu z přístroje 663 VA Stand od firmy Metrohm.

3.1 Použité přístroje a zařízení

Pro měření platiny v jednotlivých vzorcích byl použit přístroj 663 VA Stand od firmy Metrohm spolu s přístrojem Autolab potentiostat od firmy Metrohm (viz obr. 11). Jako elektroda pracovní byla použita rtuťová (Hg) elektroda „Multi-mode electrode“, u níž je možné nastavit pracovní mód – použit byl mód SMDE (static mercury drop electrode). Jako pomocná sloužila elektroda uhlíková a jako referentní byla použita elektroda argentochloridová (Ag/AgCl/KCl). Pro měření vzorku byly použity skleněné nádoby určené pro použití s daným přístrojem.



Obr. 11: Přístroj 663 VA Stand od firmy Metrohm.

Pokud nebyly z důvodu ověření metody měněny parametry, obecný voltamogram byl naměřený s přesně danými parametry. Čas depozice byl nastaven na 120 s, depoziční potenciál na -600 mV a amplituda pulzu na 50 mV. Všechny parametry jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tabulka 2: Jednotlivé parametry přístroje 663 VA Stand od firmy Metrohm.

Purge time	300 s
Deposition potential	-600 mV
Deposition time	120 s
Equilibration time	10 s
Pulse amplitude	50 mV
Start potential	-600 mV
End potential	-1100 mV
Voltage step	6 mV
Voltage step time	0,3 s
Sweep rate	20 mV/s

Pro navažování chemikálií byly použity digitální analytické váhy FX-40 od firmy AND, USA (viz obr. 12).



Obr. 12: *Digitální analytické váhy FX-40 od firmy AND.*

Deionizovaná ultračistá voda byla připravena pomocí přístroje Milli-Q Academic od firmy Millipore, USA (viz obr. 13). Přístroj přijímá vodu předem upravenou pomocí reverzní osmózy, destilace, deionizace nebo elektrodeionizace a následuje tříkrokový purifikační proces.



Obr. 13: *Přístroj Milli-Q Academic od firmy Millipore.*

3.2 Chemikálie

Všechny použité chemikálie byly čistoty Suprapur.

3.2.1 Standardy

Jako zásobní roztok byl použit komerčně dostupný vodný roztok Pt o koncentraci $1,000 \pm 0,002$ g/l v 5 % HCl, ASTASOL® Analytika spol. s.r.o., Praha.

3.2.2 Chemikálie použité pro přípravu roztoku elektrolytu

Kyselina sírová (H₂SO₄) 96 %, Merck, Darmstadt, SRN

Vodný roztok formaldehydu (HCHO) 37 %, Merck, Darmstadt, SRN

Hydrazin síran (N₂H₆SO₄) 99,0 %, Merck, Darmstadt, SRN

3.2.3 Další použité chemikálie

Kyselina chlorovodíková (HCl) 35 %, Penta, Praha, ČR

Milli-Q voda (H₂O)

3.3 Postup optimalizace stanovení platiny stripovací voltametrií

3.3.1 Postup přípravy pomocného elektrolytu

Pro zajištění dostatečné vodivosti vzorku a redukci Pt(IV) na Pt(II) je nutné použít vhodný elektrolyt. Nejdříve byl připraven roztok hydrazin síranu o koncentraci 0,1 mol/l smícháním 0,13 g hydrazin síranu a 10 ml Milli-Q vody. Následně se do 25 ml odměrné baňky napipetovalo 15 ml Milli-Q vody a 1 ml 96 % kyseliny sírové a roztok se nechal vychladnout na pokojovou teplotu. Po zchladnutí bylo přidáno 0,75 ml roztoku hydrazin síranu o koncentraci 0,1 mol/l a 12,5 µl 37 % vodného roztoku formaldehydu. Na závěr byla odměrná baňka doplněna po rysku Milli-Q vodou.

3.3.2 Postup stanovení kalibrační křivky

Pro volbu pracovního rozsahu detekce platiny ve vzorku danou metodou byly sestrojeny kalibrační křivky. Jako první vzorek byl proměřen blank, obsahující 20 ml 0,1 mol/l HCl a 3 ml podpůrného elektrolytu. Jednotlivé body kalibrační křivky byly sestrojeny přidávkou vhodně naředěného roztoku platiny. Roztok platiny byl dávkován pipetou do nádoby obsahující slepý vzorek pomocí dávkovacího otvoru. Byly vytvořeny dvě kalibrační křivky pro koncentrace platiny v µg/l a ng/l. Přídavky 23 µl roztoku platiny o koncentraci 1 mg/l v 0,1 mol/l HCl byla vytvořena kalibrační křivka s pracovním rozsahem 0, 1, 2 a 3 µg/l. Přídavky 23, 92, 115, 230 a na závěr 690 µl roztoku platiny o koncentraci 1 µg/l byla vytvořena kalibrační křivka s pracovním rozsahem 0, 1, 5, 10, 20 a 50 ng/l. Kalibrační křivky byly sestrojeny jako závislost plochy píku signálu na koncentraci platiny ve vzorku.

3.3.3 Vhodný mód elektrody pro stanovení platiny

Přídavky 23 µl roztoku platiny o koncentraci 1 mg/l v 0,1 mol/l HCl byly vytvořeny kalibrační křivky o pracovním rozsahu 0, 1, 2 a 3 µg/l za použití HMDE a SMDE módů elektrody. Kalibrační křivky byly sestrojeny jako závislost plochy píku signálu na koncentraci platiny ve vzorku. Byly porovnány intenzity signálů při jednotlivých metodách, z čehož byla vybrána vhodnější metoda.

3.3.4 Vliv stáří elektrolytu na stanovení platiny

V aplikačním listu je uvedena doba životnosti elektrolytu jeden týden. Přídavky 23, 92 a 115 μl roztoku platiny o koncentraci 1 $\mu\text{g/l}$ v 0,1 M HCl byly vytvořeny kalibrační křivky o pracovním rozsahu 0, 1, 5 a 10 ng/l za použití čerstvého a týden starého podpůrného elektrolytu. Porovnáním intenzit signálů byl určen vliv stáří elektrolytu na přesnost stanovení koncentrace platiny ve vzorku.

3.3.5 Vliv délky depozičního času na stanovení platiny

Množství analytu, jež se adsorbuje na elektrodu, je do jisté míry ovlivněno délkou času depozice. Při samotném stanovení je adsorbovaný analyt z elektrody odstraněn (odtud stripping voltammetry). Přídavkem 230 μl roztoku platiny o koncentraci 1 $\mu\text{g/l}$ v 0,1 mol/l HCl byl vytvořen bod kalibrační křivky s pracovní hodnotou 10 ng/l. Následně byly opakovány měření s tímž vzorkem pro časy depozice 60, 120 a 180 vteřin. Výrobce uvádí 120 vteřin jako vhodný depoziční čas. Porovnáním intenzity signálu byl určen nejvhodnější depoziční čas.

3.3.6 Vliv koncentrace HCl na výšku signálu

Podle původní metody je vzorek obsažen v 0,1 mol/l HCl, bylo tedy nutné ověřit vliv koncentrace přítomné kyseliny chlorovodíkové na velikost signálu. Přídavkem 1150 μl roztoku platiny o koncentraci 1 $\mu\text{g/l}$ v 0,1 mol/l HCl byl vytvořen bod kalibrační křivky s pracovní hodnotou 50 ng/l. Následně byla přídavky 604, 619, 634 a 650 μl vytvořena koncentrační řada kyseliny chlorovodíkové o koncentracích 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 a 0,5 mol/l. Porovnáním výšky signálu byl vyhodnocen vliv koncentrace přítomné HCl.

3.3.7 Stanovení platiny ve vodovodní vodě a ověření vlivu digesce UV zářením

Jelikož primárním cílem vyvinutí této metody pro stanovení platiny je její aplikace na reálné vzorky, bylo provedeno pokusné stanovení platiny ve vzorku, který obsahoval vodovodní vodu. Vzorek platiny o pracovní hodnotě 25 ng/l byl připraven přídavkem 625 μl roztoku platiny o koncentraci 1 $\mu\text{g/l}$ v 0,1 mol/l HCl do 25 ml odměrné baňky obsahující 0,1 mol/l roztok HCl, připravený z 625 μl 4 mol/l HCl a doplněný vodovodní vodou po rysku. Porovnáním výšky signálu s kalibrační křivkou bylo určeno, zda je možné stanovení platiny v neupravené vodovodní vodě.

Cílem následujícího pokusu bylo ověřit, zda má na sílu signálu vliv digesce vodovodní vody pomocí UV, jak je doporučeno v aplikačním listu metody společnosti Metrohm. Pro přípravu dvou vzorků platiny byla použita vodovodní voda bez úpravy a následně vodovodní voda upravena UV zářením po dobu 15 minut. Vzorek platiny o pracovní hodnotě 25 ng/l byl připraven přídavkem 625 μl roztoku platiny o koncentraci 1 $\mu\text{g/l}$ v 0,1 M HCl do 25 ml odměrné baňky obsahující 0,1 mol/l roztok HCl, připravený z 625 μl 4 mol/l HCl a doplněný vodovodní vodou po rysku. Porovnáním výšky signálu vzorku s vodovodní vodou bez úpravy a s úpravou UV zářením bylo určeno, zda má úprava vody UV zářením vliv na výšku signálu.

3.3.8 Metoda standardního přídavku

Použití této metody je dobře aplikovatelné na reálné vzorky obsahující platinu o neznámé koncentraci. Přídavkem 230 μl roztoku platiny o koncentraci 1 $\mu\text{g/l}$ v 0,1 mol/l HCl do 20 ml Milli-Q vody se 3 ml elektrolytu byl připraven roztok platiny o koncentraci 10 ng/l, který v našem případě představoval „neznámý vzorek“. „Přídavek standardu“ představoval přídavek roztoku platiny o koncentraci 10 ng/l, tedy přídavek dalších 230 μl roztoku platiny o koncentraci 1 $\mu\text{g/l}$ v 0,1 mol/l HCl.

Výpočtem z rovnice (3) byla vypočítána koncentrace v „neznámém vzorku“ a jejím porovnáním se skutečnou hodnotou byla ověřena spolehlivost metody.

$$c_x = \frac{S_x}{S - S_x} \cdot c_s \quad (3)$$

c_x je koncentrace stanovované látky, S_x je výška signálu pro vzorek bez přídavku platiny, S je výška signálu vzorku s přídavkem standardu a c_s je známá koncentrace stanovované látky.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

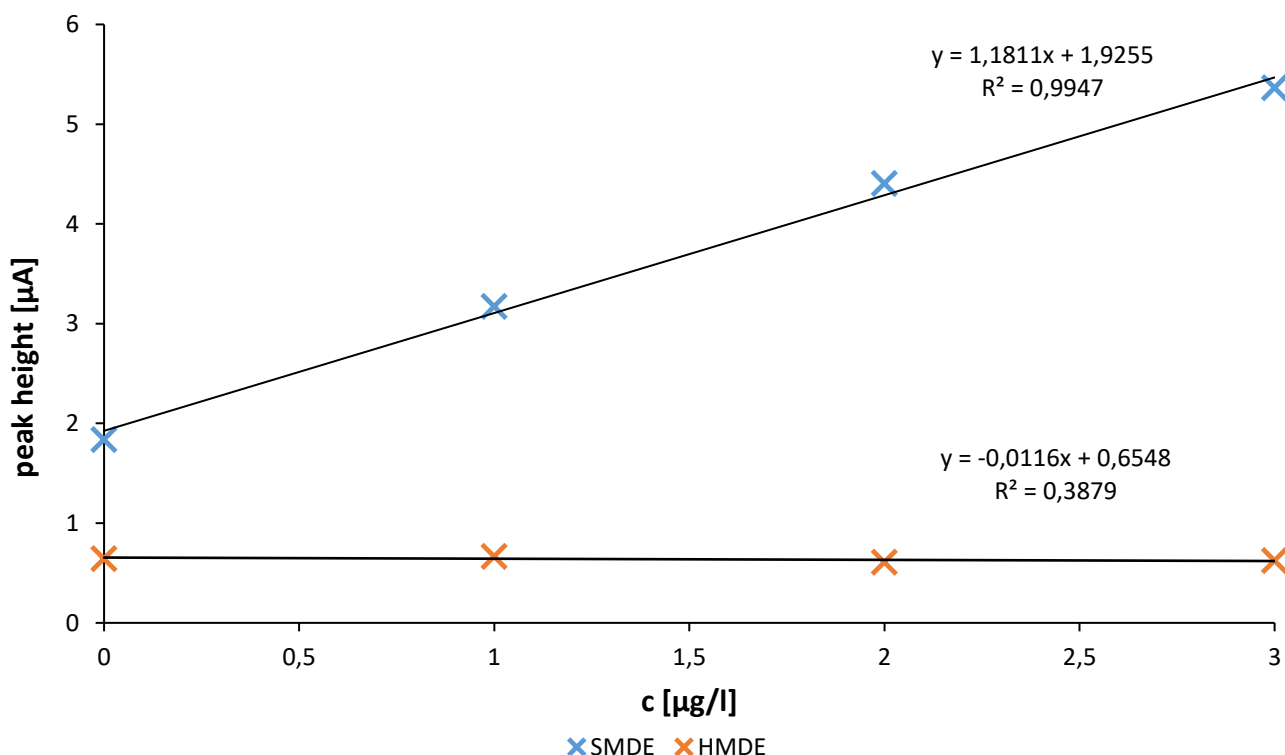
4.1 Mez detekce a mez stanovitelnosti

Výpočtem dle rovnice (1) v kapitole 2.6.4.1 byla vypočtena mez detekce. Hodnota MD činila 0,054 ng/l. Výpočtem dle rovnice (2) v kapitole 2.6.4.2 byla vypočtena mez stanovitelnosti. Hodnota MS činila 0,179 ng/l.

Zjištěné, dostatečně nízké meze detekce a meze stanovitelnosti předurčují tuto metodu s optimalizovaným postupem pro stanovení platiny v reálných vzorcích bez použití prekoncentrace. Tuto metodu by šlo s výhodou aplikovat přímo na analýzu znečištěných vzorků vod, popřípadě tělních tekutin pacientů s aplikovanou léčbou s cytostatiky s obsahem platiny.

4.2 Vyhodnocení vhodného módu elektrody pro stanovení platiny

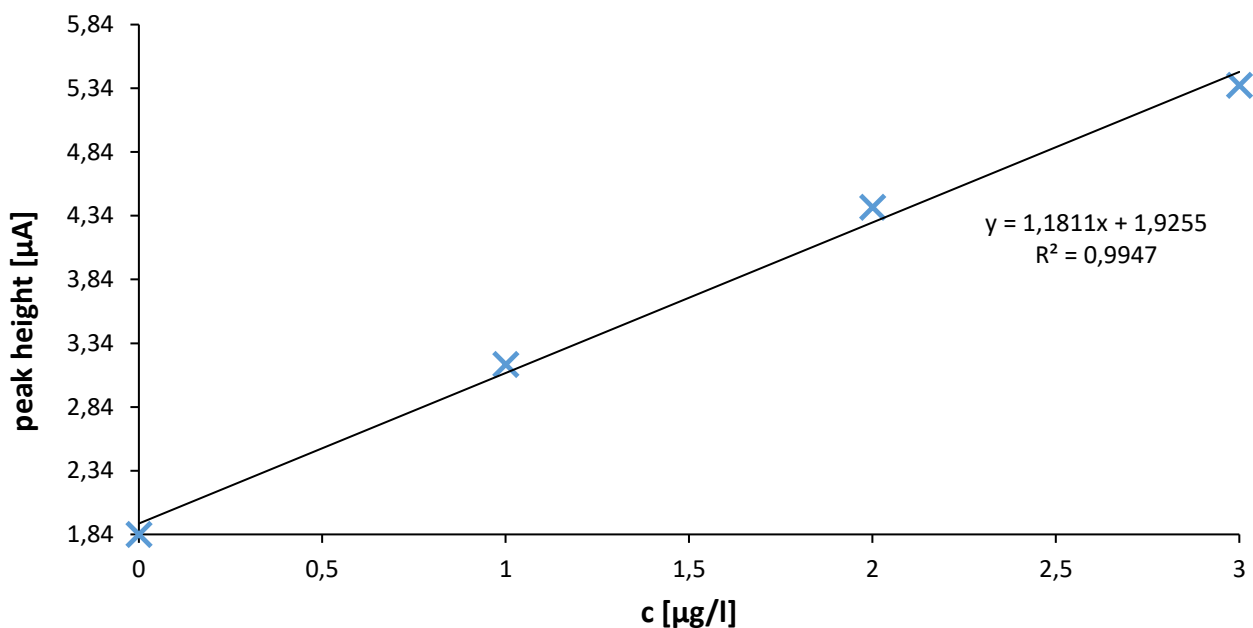
Pro co nejpresnější stanovení platiny ve vzorku je třeba vybrat vhodný mód elektrody. Jedná se o takový mód, kdy bude elektroda poskytovat co nejvyšší hodnoty signálu. Při použití módu HMDE (hanging mercury drop electrode) se signál pohyboval v řádu 10^{-7} a jevil se lineární, zatímco při použití módu SMDE (static mercury drop electrode) se signál pohyboval v řádu 10^{-6} . Jako vhodný byl tedy zvolen SMDE mód elektrody a všechna následující měření byla provedena pouze s tímto módem.



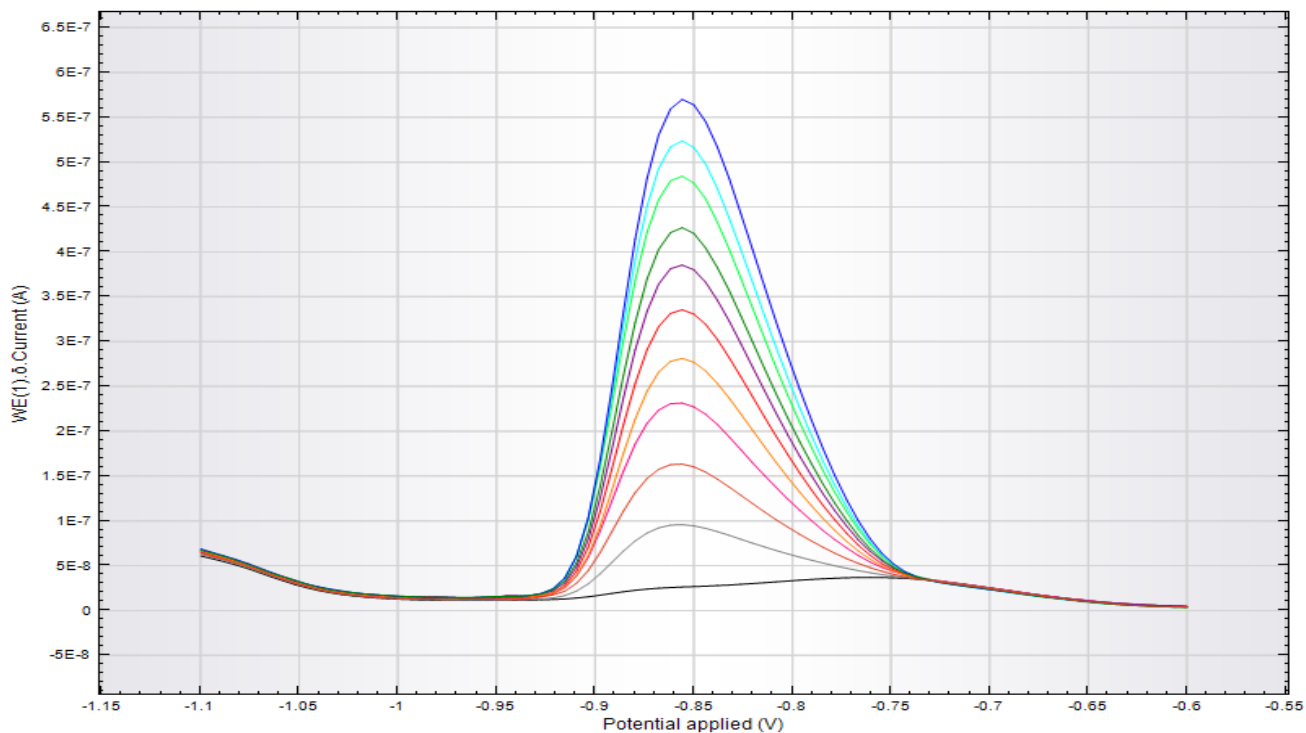
Obr. 14: Vliv módu elektrody na výšku signálu přístroje.

4.3 Volba pracovního rozsahu kalibrační křivky

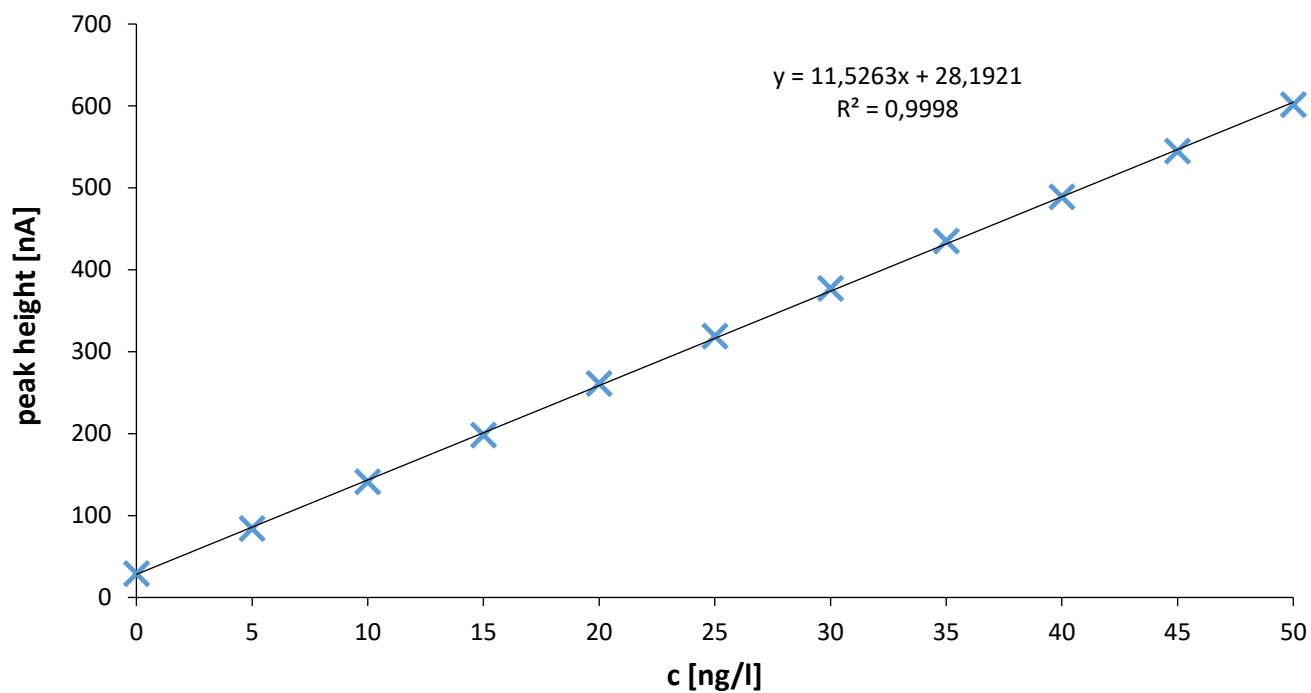
Pro ověření linearity signálu byla vytvořena kalibrační křivka s pracovním rozsahem 0, 1, 2 a 3 $\mu\text{g/l}$ (viz obr. 15), křivka s pracovním rozsahem 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 a 50 ng/l (viz obr. 16 a 17) a křivka s pracovním rozsahem 0, 1, 5, 10, 20 a 50 $\mu\text{g/l}$ (viz obr. 18 a 19). Linearita byla ověřena pro nižší koncentrace, linearity signálu nebylo dosaženo u vzorku obsahujícího koncentraci až 50 $\mu\text{g/l}$. Z výsledků je usuzováno, že metoda je vhodná pouze pro stanovení ultrastopových koncentrací (tedy v řádu ng/l) platiny ve vzorku.



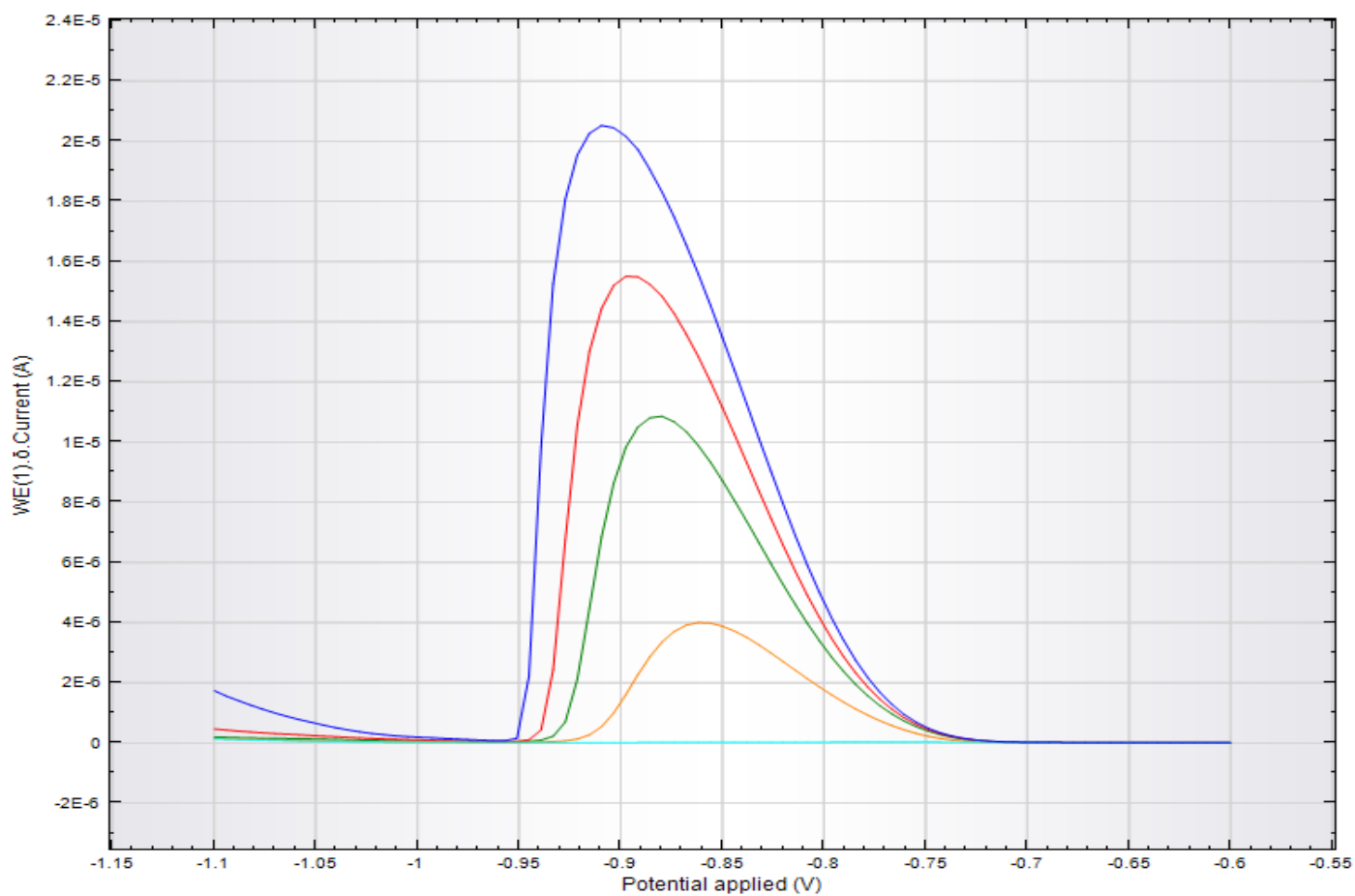
Obr. 15: Kalibrační křivka s pracovním rozsahem 0, 1, 2 a 3 $\mu\text{g/l}$.



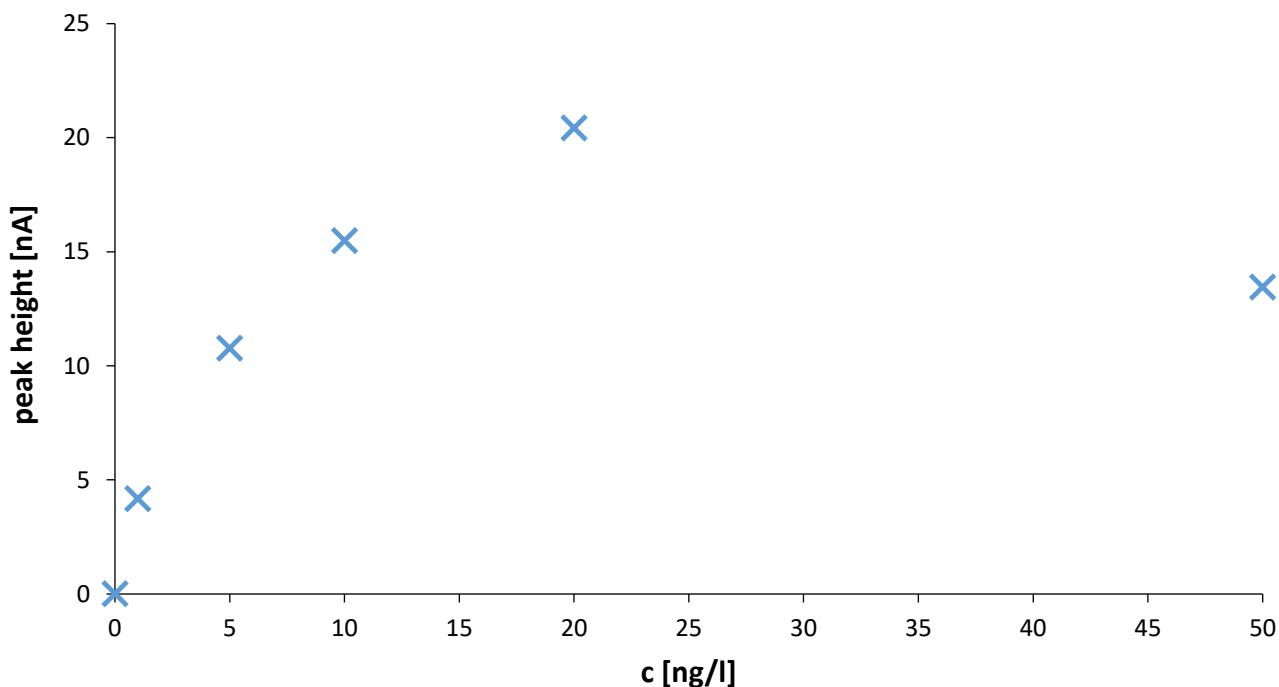
Obr. 16: Datový výstup z přístroje 663 VA Stand pro kalibrační křivku s pracovním rozsahem 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 a 50 ng/l .



Obr. 17: Kalibrační křivka s pracovním rozsahem 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 a 50 ng/l.



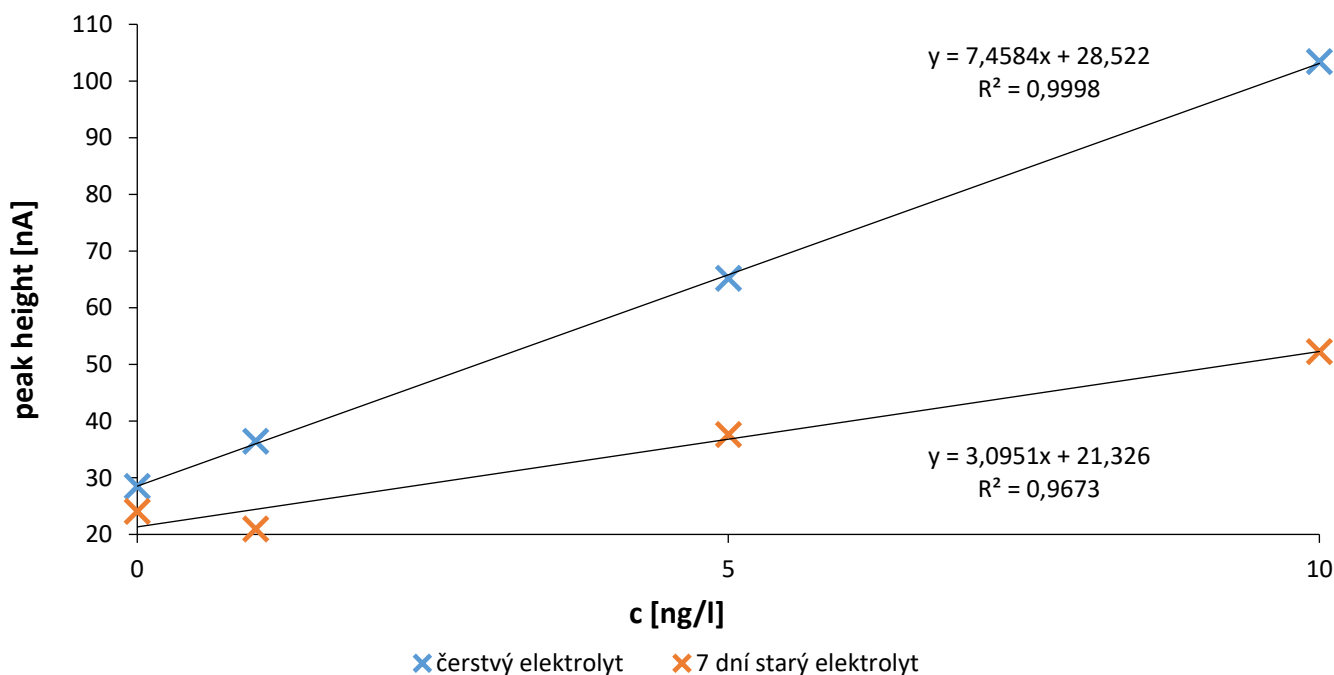
Obr. 18: Datový výstup z přístroje 663 VA Stand pro kalibrační křivku s pracovním rozsahem 0, 1, 5, 10, 20 a 50 $\mu\text{g/l}$.



Obr. 19: kalibrační křivka s pracovním rozsahem 0, 1, 5, 10, 20 a 50 µg/l.

4.4 Vyhodnocení vlivu stáří elektrolytu na stanovení platiny

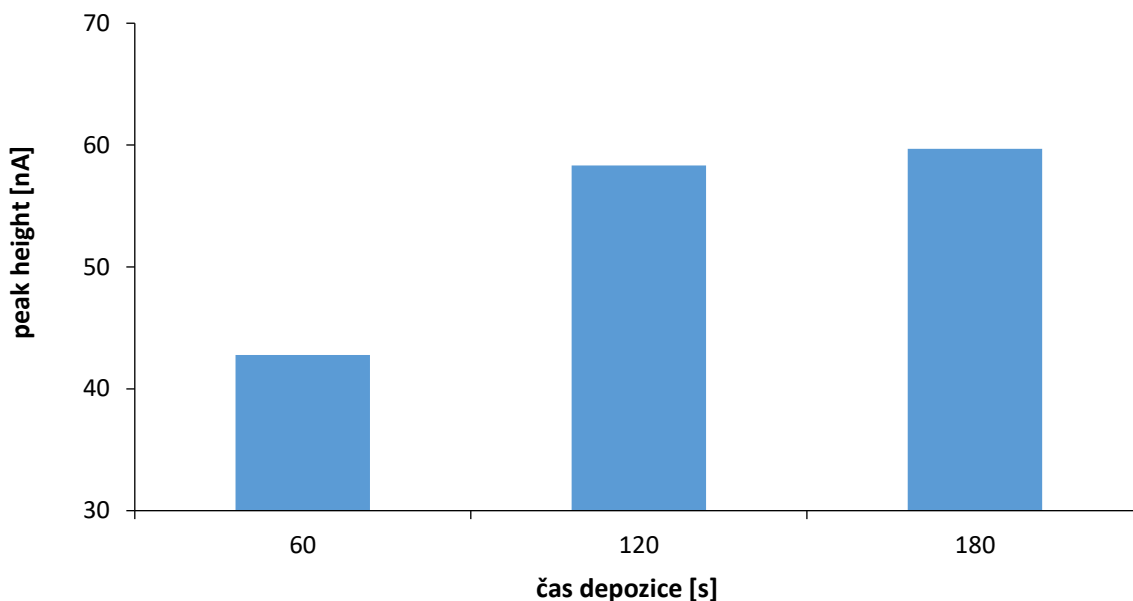
Elektrolyt je zásadní součástí vzorku určeného pro měření stripovací voltametrií – zajišťuje dostatečnou vodivost kapalného vzorku. Pro opakovatelnost měření je důležité znát, zda stáří elektrolytu neovlivní jeho přesnost. Při použití jeden týden starého elektrolytu došlo k výraznému zkreslení výsledků ve srovnání s kalibrační křivkou vytvořenou před jedním týdnem – signál byl slabší. Při použití čerstvého elektrolytu však data dané kalibrační křivce odpovídala.



Obr. 20: Vliv stáří elektrolytu na přesnost stanovení platiny ve vzorku.

4.5 Vyhodnocení vlivu délky depozičního času na stanovení platiny

Pro ověření, zda je depoziční čas 120 vteřin skutečně nejvhodnější délkou času depozice platiny na rtuťovou elektrodu byly porovnány velikosti signálu při použití nižšího (60 s) a vyššího (180 s) času depozice. Intenzita signálu při použití času depozice 60 s se od intenzity signálu při času depozice 120 s lišila v rámci jednotek. Velikost signálu při použití času depozice 180 s se od velikosti signálu při času depozice 120 s významně nelišila. Čas depozice 120 s byl tedy ověřen jako vhodný pro danou metodu analýzy.



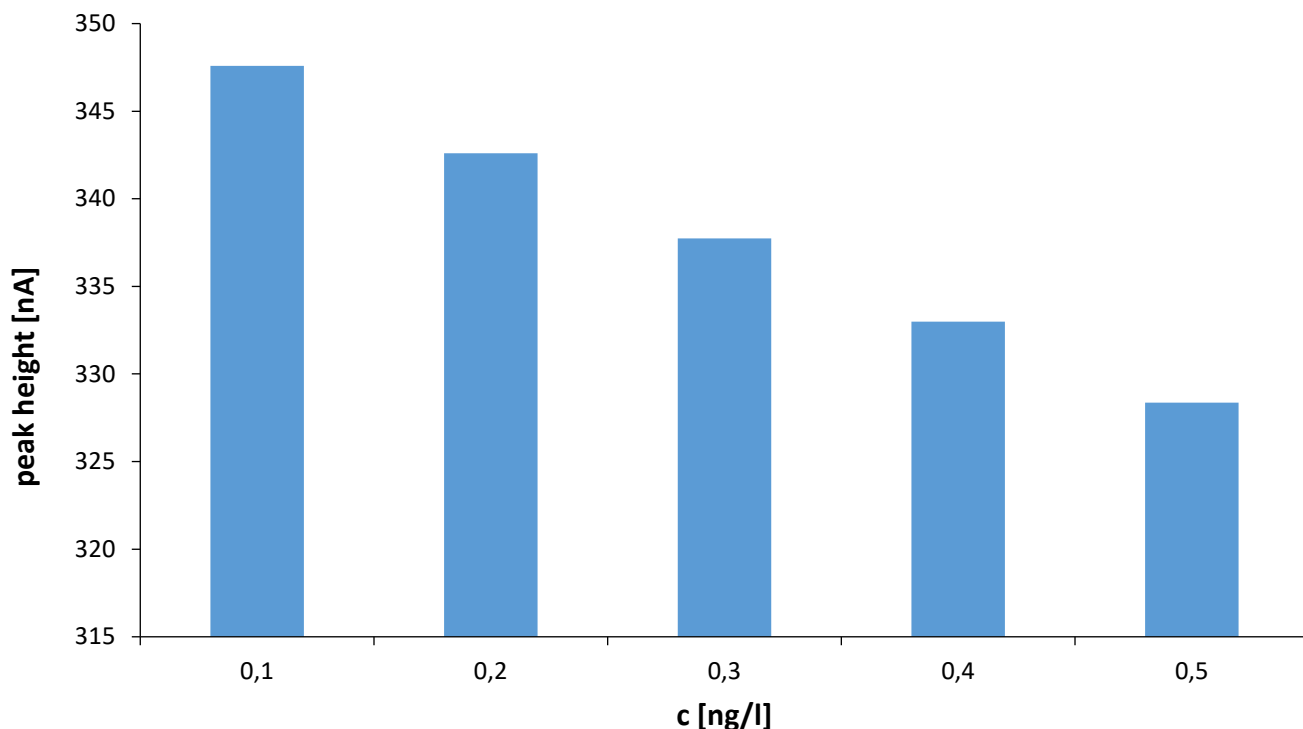
Obr. 21: Vliv délky času depozice na velikost signálu při stanovení platiny ve vzorku.

4.6 Vyhodnocení spolehlivosti metody standardního přídávku

Metodou standardního přídávku byla pomocí rovnice (3) vypočtena hodnota koncentrace platiny v „neznámém vzorku“, který obsahoval 10 ng/l platiny. Výsledek činil 10,05 ng/l. Metodu lze tedy označit za spolehlivou a vhodnou k použití na reálné vzorky.

4.7 Vyhodnocení vlivu koncentrace HCl na stanovení platiny

Porovnáním výšek signálu pro jednotlivé koncentrace lze konstatovat, že s rostoucí kyselostí roztoku lineárně klesá výška signálu. Změna je však nepatrná, výška signálu pro 0,5 mol/l HCl klesla pouze o 5,5 % ve srovnání s výškou signálu pro 0,1 mol/l HCl (viz obr. 22). Kyselost vzorku tedy nepatrně ovlivňuje měření a je nutné koncentraci přítomné HCl volit v závislosti na použité matici a uvážení faktu, že v případě nízké kyselosti roztoku mohou být stopové koncentrace platiny sorbovány na laboratorní sklo, tedy na měřicí nádobku.



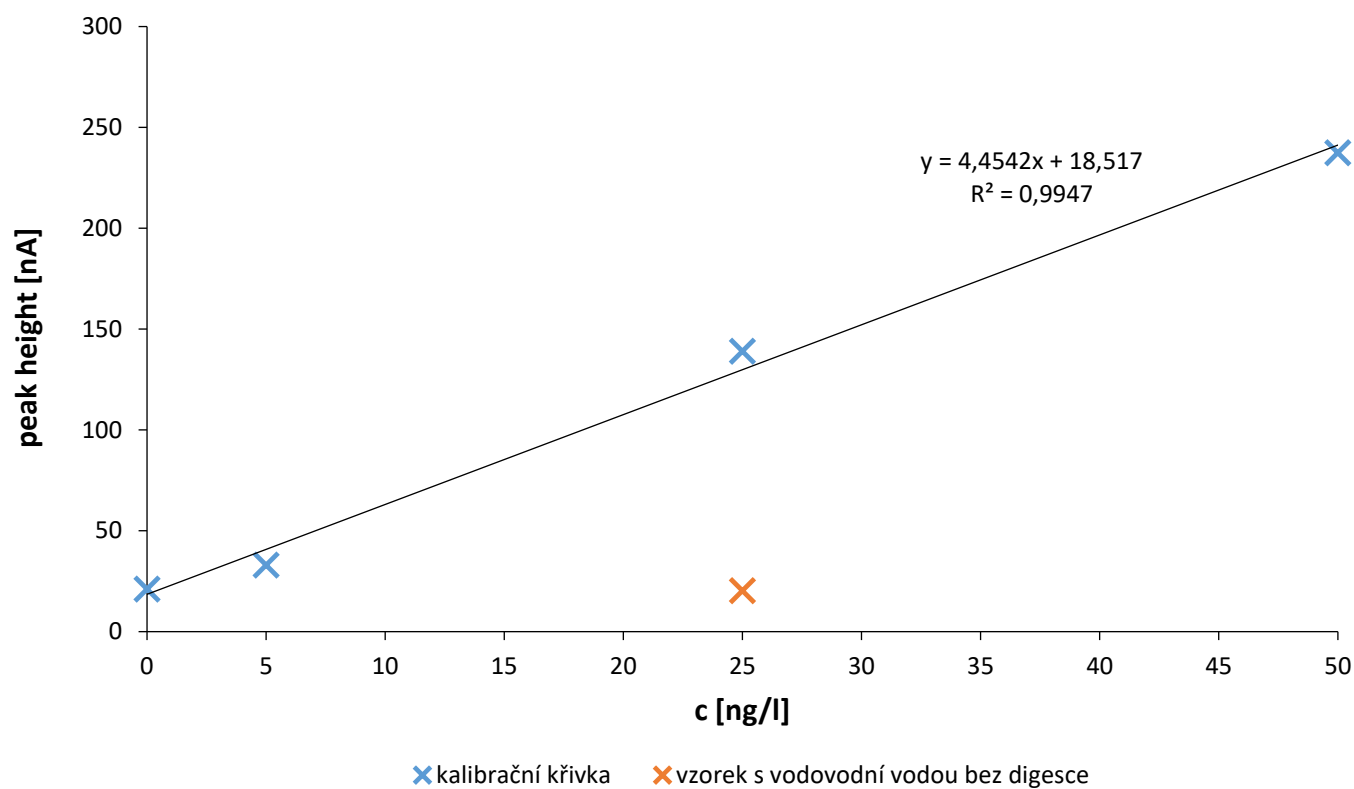
Obr. 22: *Vliv rostoucí koncentrace HCl na výšku signálu.*

4.8 Vyhodnocení stanovení platiny ve vodovodní vodě a vlivu digesce UV zářením na stanovení platiny ve vodovodní vodě

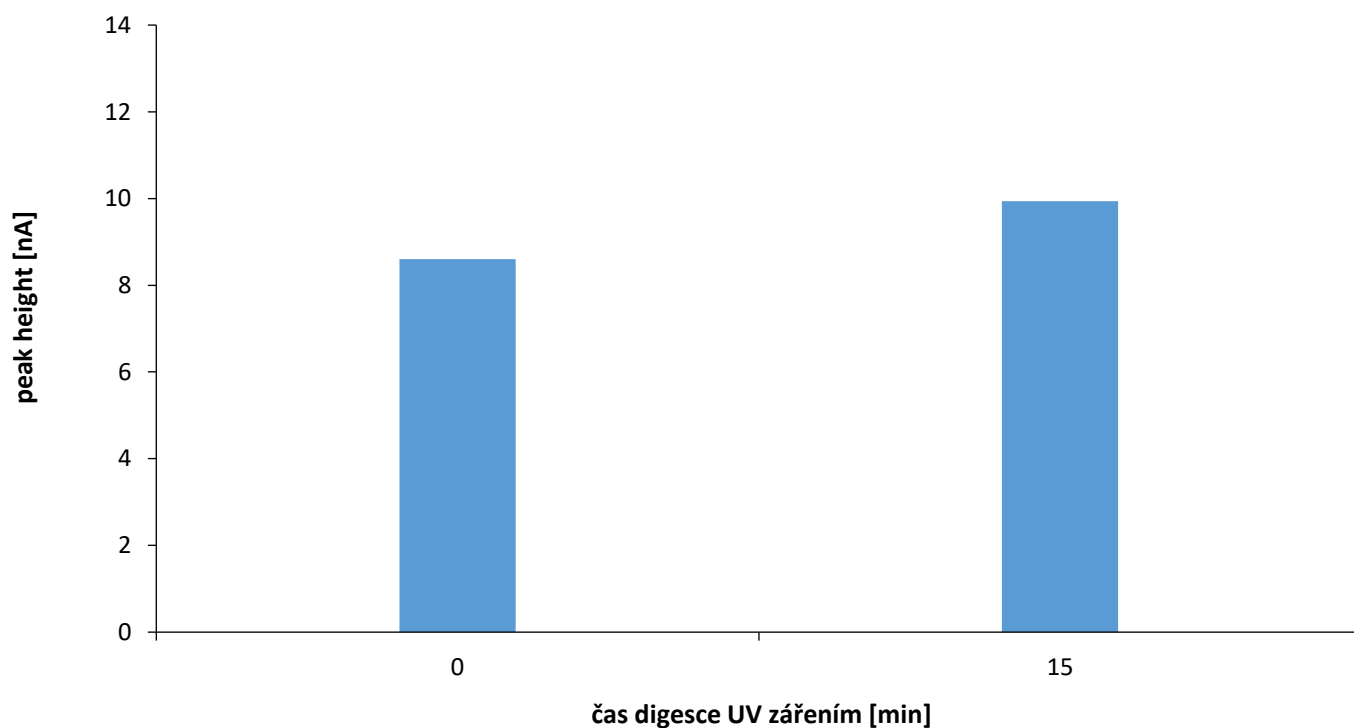
Při stanovení vzorku platiny o koncentraci 25 ng/l ve vodovodní vodě bez úpravy byl naměřený signál téměř o jeden řád nižší než při stanovení platiny za použití Milli-Q vody (viz obr. 23). Toto je pravděpodobně způsobeno organickými a anorganickými látkami, které jsou přítomné ve vodovodní vodě a které významně ovlivňují stanovení platiny.

Následně tedy bylo ověřeno, zda bude mít na výšku signálu vliv digesce vodovodní vody pomocí UV záření po dobu 15 minut. Signál při stanovení vzorku obsahující upravenou vodu byl vyšší o několik jednotek, avšak celkově se signál stále pohyboval téměř o jeden řád níž ve srovnání s kalibrační křivkou (viz obr. 24). Z výsledku pokusu je usuzováno, že 15 minut není doba dostačující na odstranění veškerých organických látek přítomných v roztoku a ovlivňujících měření.

Porovnáním výšky signálu vzorků připravených pomocí Milli-Q vody a vodovodní vody lze konstatovat, že pro určení koncentrace platiny ve vzorcích s vodovodní vodou nelze odečítat data z již připravené kalibrační křivky (při použití Milli-Q vody), ale je vždy nutné postupovat metodou standardního přídatku.



Obr. 23: Srovnání výšky signálu vzorku platiny ve vodovodní vodě s kalibrační křivkou.



Obr. 24: Srovnání výšky signálu vzorků platiny za použití neupravené vodovodní vody a vodovodní vody upravené UV zářením po dobu 15 minut.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla zaměřena na problematiku platinových kovů v životním prostředí. Cílem teoretické části bylo vypracování aktuální podrobné literární rešerše z problematiky platinových kovů a cílem experimentální části bakalářské práce byla optimalizace podmínek stanovení platiny metodou adsorpční stripovací voltametrie.

Optimalizace vhodných podmínek voltametrického stanovení platinových kovů zahrnovala výběr vhodného módu elektrody pro měření signálu, vyhodnocení vlivu stáří elektrolytu na stanovení platiny, vyhodnocení vlivu délky depozičního času na výšku signálu a vyhodnocení vlivu koncentrace kyseliny chlorovodíkové na stanovení platiny. Zkoumán byl také vliv digesce vodných vzorků pomocí UV záření před samotným měřením.

Jako nejvhodnější mód elektrody se ukázal mód SMDE (static mercury drop electrode). Oproti druhému testovanému módu, HMDE (hanging mercury drop electrode), vykazoval u stejných vzorků vyšší signál a tím tedy citlivější analýzu. U SMDE módu elektrody byl také zaznamenán lineárnější vzrůst signálu, což je při sestrojování kalibračních křivek žádoucí. Jelikož autoři metody voltametrického stanovení udávají, že elektrolyt používaný při měření je možné používat maximálně po dobu jednoho týdne bez změny výsledků, byly porovnány výšky signálů za použití elektrolytů čerstvého a sedm dní starého. Vzhledem k tomu, že signál naměřený ve vzorku s čerstvým elektrolytem byl vyšší a analýza tedy citlivější, lze konstatovat, že pro co nejpřesnější výsledky je vhodné elektrolyt vždy připravovat čerstvý. Jako nejvhodnější depoziční čas nastavený pro měření byla určena doba 120 s, jak udávají autoři metody. Ve srovnání s nižším depozičním časem byl naměřený signál vyšší a při použití vyšších depozičních časů již k výraznému navyšování nedocházelo. Metoda standardního přídavku byla ověřena jako dostatečně přesná a spolehlivá metoda pro určení koncentrace platiny ve vzorku obsahující platinu neznámé koncentrace. Metodu je možné též použít k určení koncentrace platiny v reálných vzorcích. Byl také ověřen vliv kyselosti vzorku na výšku naměřeného signálu, avšak s rostoucí kyselostí v rozmezí koncentrací 0,1 – 0,5 mol/l kyseliny chlorovodíkové ve vzorku došlo pouze k 5 % snížení výšky signálu. Jedná se tedy o parametr důležitý zejména v případě potřeby co nejpřesnějšího měření. Digestce vodných vzorků pomocí UV záření před samotným měřením po dobu 15 minut měla pouze zanedbatelný vliv na zvýšení signálu. Z toho lze usoudit, že je možné tuto úpravu vzorku před měřením vynechat, nebo digesti provádět po znatelně vyšší časový interval.

Výsledkem této bakalářské práce je optimalizovaná metoda s velmi nízkými detekčním limitem (0,054 ng/l) a mezí stanovitelnosti (0,179 ng/l), kterou lze aplikovat pro stanovení platiny v reálných vzorcích vod, popřípadě ke sledování obsahu platiny v tělních tekutinách pacientů léčených platinovými metalofarmaky. Tuto metodiku by šlo také s výhodou využít ke sledování kontaminace odpadních vod léčebných zařízení, která se stávají významným zdrojem kontaminace prostředí platinovými kovy. Výhodou této metody je její vysoká citlivost, selektivita a velmi nízké náklady na jednotlivé analýzy, ve srovnání s metodami např. atomové spektrometrie.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] TOUŽÍN, J.: *Stručný přehled chemie prvků*. Brno: Masarykova univerzita v Brně, Fakulta přírodovědecká, 2003, 225 s. ISBN 80-210-2635-9
- [2] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vydání. Praha: Informatorium, 1993, 1635 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [3] ROSNER, G., H. P. KÖNIG a D. COENEN-STASS. *Environmental health criteria 125: Platinum*. 1991. Geneva: World Health Organization, 1991. ISBN 92 4 157125 X.
- [4] Johnson Matthey: *Precious Metals Management* [online]. [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/>
- [5] SIKOROVÁ, Lucie, Roman LIČBINSKÝ a Vladimír ADAMEC. Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí. *Chemické listy*. 2011, roč. 105, č. 5, s. 361-366.
- [6] MOLDOVAN, M. et al Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Science of The Total Environment*. 2002, roč. 296, 1–3, s. 199-208.
- [7] ARTELT, S., H. KOCK, H.P. KÖNIG, K. LEVSEN a G. ROSNER. Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmospheric Environment* [online]. 1999, 33(21), 3559-3567 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00109-0. ISSN 13522310.
- [8] JEFFERSON, Bryant. *How a Catalytic Converter Works* [online]. [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: <http://knowhow.napaonline.com/how-a-catalytic-converter-works/>
- [9] BABULA, P., V. ADAM, J. PETRLOVÁ, L. HAVEL, Z. SLADKÝ a R. KIZEK. An influence of cisplatin on the cell culture of *Nicotiana tabacum* BY-2. *Plant soil and environment*. [online]. 2007, 53(8), 350-354 [cit. 2016-05-14]. ISSN 1214-1178.
- [10] GO, R. S. a A. A. ADJEI. Review of the comparative pharmacology and clinical activity of cisplatin and carboplatin. *Journal of Clinical Oncology* [online]. 1999, 17(1), 409-422 [cit. 2016-05-14].
- [11] ZHU, G., M. MYINT, W. H. ANG, L. SONG a S. J. LIPPARD. Monofunctional Platinum-DNA Adducts Are Strong Inhibitors of Transcription and Substrates for Nucleotide Excision Repair in Live Mammalian Cells. *Cancer Research* [online]. 2012, 72(3), 790-800 [cit. 2017-04-10]. DOI: 10.1158/0008-5472.CAN-11-3151. ISSN 0008-5472.
- [12] Sharkey J, Chovnick SD, Behar RJ, Perez R, Otheguy J, Solc Z, Huff W, & Cantor A (1998) Outpatient ultrasound-guided palladium 103, brachytherapy for localized adenocarcinoma of the prostate: a preliminary report of 434 patients. *Urology*, 51(5): 796-803.
- [13] Finger PT, Berson A, & Szechter A (1999) Palladium-103 plaque radiotherapy for choroidal melanoma. *Ophthalmology*, 106(3): 606-613.
- [14] MELBER, Christine, D. a Detlef MANGELSDORF. *Environmental Health Criteria 226: Palladium*. Geneva: World Health Organization, 2002. ISBN 92-415-7226-4.

- [15] NOVOTNÝ, M. *Platinové kovy v odpadních a povrchových vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [16] DAHLHEIMER, Susan R., Clive R. NEAL a Jeremy B. FEIN. Potential Mobilization of Platinum-Group Elements by Siderophores in Surface Environments. *Environmental Science* [online]. 2007, 41(3), 870-875 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1021/es0614666. ISSN 0013-936x.
- [17] ZIMMERMANN, Sonja, Christoph M. MENZEL, Doris STÜBEN, Horst TARASCHEWSKI a Bernd SURES. Lipid solubility of the platinum group metals Pt, Pd and Rh in dependence on the presence of complexing agents. *Environmental Pollution*[online]. 2003, 124(1), 1-5 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/S0269-7491(02)00428-1. ISSN 02697491.
- [18] EK, Kristine H., Gregory M. MORRISON a Sebastien RAUCH. Environmental routes for platinum group elements to biological materials—a review. *Science of The Total Environment* [online]. 2004, 334-335, 21-38 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.04.027. ISSN 00489697.
- [19] WISEMAN, Clare L.S. a Fathi ZEREINI. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence. *Science of The Total Environment* [online]. 2009, 407(8), 2493-2500 [cit. 2016-05-14]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.12.057. ISSN 00489697.
- [20] WILSON, M. Interactions between Ultrafine Particles and Transition Metals in Vivo and in Vitro. *Toxicology and Applied Pharmacology* [online]. 2002, 184(3), 172-179 [cit. 2016-05-14]. DOI: 10.1006/taap.2002.9501. ISSN 0041008x.
- [21] WANG, Yajun a Xiaozheng LI. Health Risk of Platinum Group Elements from Automobile Catalysts. *Procedia Engineering*[online]. 2012, 45, 1004-1009 [cit. 2016-05-14]. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.08.273. ISSN 18777058.
- [22] POTTER, N.M. & LANGE, W.H. (1981) Determination of noble metals and their distribution in automotive catalyst materials. *Am. Lab.*, 1: 81-91.
- [23] PERA, M.F., Jr & HARDER, H.C. (1977) Analysis of platinum in biological material by flameless atomic absorption spectrometry. *Clin. Chem.*, 23: 1245- 1249.
- [24] PRIESNER, D., STERNSON, L.A., & REPTA, A.J. (1981) Analysis of total platinum in tissue samples by flameless atomic absorption spectrophotometry. Elimination of the need for sample digestion. *Anal. Lett.*, 14: 1255-1268.
- [25] BANNISTER, S.J., CHANG, Y., STERNSON, L.A., & REPTA, A.J. (1978) Atomic absorption spectrophotometry of free circulating platinum species in plasma derived from cis-dichlorodiammineplatinum(II). *Clin. Chem.*, 24: 877-880.
- [26] JONES, E.A., WARSHAWSKY, A., DIXON, K., NICOLAS, D.J., & STEELE, T.W. (1977) The group extraction of noble metals with s-(1-Decyl)-N,N'-diphenylisothiuronium bromide and their determination in the organic extract by atomic-absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 94: 257-268.
- [27] BRAJTER, K. & KOZICKA, U. (1979) Extractive spectrophotometric determination of platinum, rhodium and iridium. *Talanta*, 26: 417-419.

- [28] MOJSKI, M. & KALINOWSKI, K. (1980) Extractive separation of platinum from macroamounts of palladium using triphenylphosphine oxide and its successive spectrophotometric determination by the stannous chloride method. *Microchem. J.*, 25: 507-513.
- [29] MARONE, C., OLSINA, R., & SALAS, O. (1981) Spectrometric determination of platinum in a spent reforming catalyst. *Cron. chim.*, 66: 22-28.
- [30] ANEVA, Z., ARPADJAN, S., ALEXANDROV, S., & KOVATCHEVA, K. (1986) Synergetic extraction of platinum(IV) from dilute hydrochloric acid by isoamyl alcohol-methylisobutylketone mixture. *Mikrochim. Acta*, 1:341-350.
- [31] PURI, B.K., WASEY, A., KATYAL, M., & SATAKE, M. (1986) Spectrophotometric determination of platinum after extraction of its phenanthraquinone monoximate into molten naphthalene. *Analyst*, 111:743-745.
- [32] STOCKMAN, H.W. (1983) Neutron activation determination of noble metals in rock: a rapid radiochemical separation based on tellurium coprecipitation. *J. radioanal. Chem.*, 78: 307-317.
- [33] VALENTE, I.M., MINSKI, M.J., & PETERSON, P.J. (1982) Neutron activation analysis of noble metals in vegetation. *J. radioanal. Chem.*, 71: 115-127.
- [34] TJIOE, P.S., VOLKERS, K.J., KROON, J.J., DE GOEIJ, J.J.M., & THE, S.K. (1984) Determination of gold and platinum traces in biological materials as a part of a multielement radiochemical activation analysis system. *Int. J. environ. anal. Chem.*, 17: 13-24.
- [35] SCHUTYSER, P., GOVAERTS, A., DAMS, R., & HOSTE, J. (1977) Neutron activation analysis of platinum metals in airborne particulate matter. *J. radioanal. Chem.*, 37: 651-660.
- [36] ZOLOTOV, YU.A., PETRUKHIN, O.M., MALOFEEVA, G.I., MARCHEVA, E.V., SHIRYAEVA, O.A., SHESTAKOV, V.A., MISKAR'YANTS, V.G., NEFEDOV, V.I., MURINOV, YU.I., & NIKITIN, YU.E. (1983) Determinations of platinum metals by X-ray fluorescence, atomic emission and atomic absorption spectrometry after preconcentration with a polymeric thioether. *Anal. Chim. Acta*, 148: 135-157.
- [37] VON BOHLEN, A., ELLER, R., KLOCKENKÄMPER, R., & TÖLG, G. (1987) Microanalysis of solid samples by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Anal. Chem.*, 59: 2551-2555.
- [38] SCHLÖGL, R., INDLEKOFER, G., & OELHAFEN, P. (1987) [Micro particle emission from combustion engines with exhaust gas purification - X-ray photoelectron spectroscopy in environmental analysis.] *Angew. Chem.*, 99: 312-322 (in German).
- [39] EBINA, T., SUZUKI, H., & YOTSUYANAGI, T. (1983) [Spectrophotometric determination of palladium(II) and platinum(II) with maleonitriledithiol by reversed phase ion-pair chromatography.] *Bunseki Kagaku*, 32: 575-580 (in Japanese).
- [40] ROCKLIN, R.D. (1984) Determination of gold, palladium, and platinum at the parts-per-billion level by ion chromatography. *Anal. Chem.*, 56: 1959-1962.
- [41] LEROY, A.F., WEHLING, M.L., SPONSELLER, H.L., FRIAUF, W.S., SOLOMON, R.E., & DEDRICK, R.L. (1977) Analysis of platinum biological materials by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Biochem. Med.*, 18: 184-191.

- [42] JONES, A.H. (1976) Determination of platinum and palladium in blood and urine by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 48: 1472-1474.
- [43] BANNISTER, S.J., CHANG, Y., STERNSON, L.A., & REPTA, A.J. (1978) Atomic absorption spectrophotometry of free circulating platinum species in plasma derived from cis-dichlorodiammineplatinum(II). *Clin. Chem.*, 24: 877-880.
- [44] ALT, F., JERONO, U., MESSERSCHMIDT, J., & TÖLG, G. (1988) The determination of platinum in biotic and environmental materials: I. $\mu\text{g/kg}$ to g/kg - range. *Mikrochim. Acta*, 3: 299-304.
- [45] ALEXANDER, P.W., HOH, R., & SMYTHE, L.E. (1977b) Trace determination of platinum, II. Analysis in ores by pulse polarography after fire-assay collection. *Talanta*, 24: 549-554.
- [46] KRITSOTAKIS, K. & TOBSCHALL, H.J. (1985) [Trace determination of platinum by differential-pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) using the glassy carbon electrode.] *Fresenius Z. anal. Chem.*, 320:156-158 (in German).
- [47] HELÁN, V. *Elektroanalytické metody: sborník přednášek z kurzu*. Český Těšín: 2 Theta, 2001. Analytical standards and equipment. ISBN 80-863-8007-6.
- [48] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [49] WANG, Joseph. *Analytical electrochemistry*. 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-VCH, c2006. ISBN 978-047-1678-793.
- [50] Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta pedagogická. Katedra chemie. *Polarografie* [online]. Dostupné z: www.kch.zcu.cz/cz/di/sks/01-POLAROGRAFIE.pdf.
- [51] BARD, Allen J. a Larry R. FAULKNER. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed. New York: Wiley, c2001. ISBN 04-710-4372-9.
- [52] TRNKOVÁ, L. Stanovení těžkých kovů a) pomocí DPV na HMDE, b) pomocí EVLS na PIGE. *Elektroanalytické metody – laboratorní cvičení* [online]. [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: http://cheminfo.chemi.muni.cz/ktfch/trnkova/elanalmet/navody/uloha%209/9-Stripping%20DPV_navod.pdf.
- [53] KŘÍŽENECKÁ, Sylvie a Václav SYNEK. *Základy analytické chemie* [online]. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2014 [cit. 2017-03-19]. ISBN 978-80-7414-804-0.
- [54] A. W. Bott, *Stripping Voltammetry*, *Curr. Sep.* 12:3 (1993) 141-147.
- [55] E. P. Achtenberg, C. Braungardt, *Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters*, *Anal. Chim. Acta* 400 (1999) 381-397.
- [56] COMPTON, R. G. a Craig E. BANKS. *Understanding voltammetry* [online]. Hackensack, NJ: World Scientific, 2007 [cit. 2017-03-25]. ISBN 978-9812706256.
- [57] HENZE, Günter. *Polarographie und Voltammetrie: Grundlagen und analytische Praxis* [online]. Berlin: Springer, 2001 [cit. 2017-03-25]. ISBN 35-404-1394-4.

[58] FRANCIS G. THOMAS a Günter HENZE. *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice* [online]. Collingwood, Vic: CSIRO Pub, 2001 [cit. 2017-03-25]. ISBN 06-430-6593-8.

[59] *Pokročilé praktikum z analytické chemie: návody k praktickým úlohám* [online]. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, 2016 [cit. 2017-04-30].

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAS	atomová absorpční spektrometrie (atomic absorption spectroscopy)
AdSV	adsorpční stripovací voltametrie (adsorptive stripping voltammetry)
ASV	anodická stripovací voltametrie (anodic stripping voltammetry)
CSV	katodická stripovací voltametrie (cathodic stripping voltammetry)
DME	rtuťová kapková elektroda (dropping mercury electrode)
DPV	diferenční pulzní voltametrie (differential pulse voltammetry)
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová (ethylenediaminetetraacetic acid)
ESCA	elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
HMDE	visící rtuťová kapková elektroda (hanging mercury drop electrode)
IARC	mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer)
LOD	mez detekce (limit of detection)
LOQ	mez stanovitelnosti (limit of quantification)
NPV	normální pulzní voltametrie (normal pulse voltammetry)
PM	pevné prachové částice (particulate matter)
SMDE	statická rtuťová kapková elektroda (static mercury drop electrode)